JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND **486.**

MIT 12 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 1

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1931.

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 486. Bandes.

Seite

H. Fischer, Martin Goldschmidt und Wilhelm Nüssler, Synthese der Tetramethyl-tetrapropylporphine I—IV und von Octapropylporphin. Mit 1 Figur im Text 1

Hans Fischer, Heinrich Beyer und Ewald Zaucker, Beobachtungen bei der Ringsynthese der 3-Methyl-4-acetyl-pyrrol-5-carbonsäure 55

C. Räth, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von 2-Chlor-pyridinen. IX. Mitteilung über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth 71

F. G. Fischer, H. Düll und J. L. Volz, Über die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde 80

C. Räth, Zur Kenntnis des 3-Amino-pyridins. X. Mitteilung über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth 95

Hans Fischer, Otto Moldenhauer und Oskar Süs, Zur Konstitution des Chlorophyll a. Über Phäophorbid, Methylphäophorbid und Chlorin e 107

Hans Fischer und Hans-Joachim Riedl, Überführung von Chlorophyll-Pyrroporphyrin in Mesoporphyrin aus Hämin. Mit 3 Figuren im Text 178

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. VIII. Mitteilung: Dien-Synthesen des Anthracens. Anthracen-Formel. (Mitbearbeitet von Siegfried Beckmann) 191

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. IX. Mitteilung: Synthese des Camphenilons und des Santens. (Mitbearbeitet von Ernst Petersen) 202

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. X. Mitteilung: „Dien-Synthesen" mit Pyrrol und seinen Homologen. (Mitbearbeitet von Dietrich Winter) . . . 211

Digitized by Google

Seite

Heinrich Wieland und Derek Richter, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XXVIII. Zur Autoxydation der Aldehyde. Mit 7 Figuren im Text 226

Wilhelm Franke, Über die Eisenkomplexe der Weinsäure. Mit 1 Figur im Text 242

C. Räth, Zur Kenntnis des Pyrakridons. XI. Mitteilung über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth 284

Alphabetisches Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.
Beyer, H., siehe H. Fischer.
Diels, O., und K. Alder 191, 202, 211.
Düll, H., siehe F. G. Fischer.
Fischer, H., H. Beyer und E. Zaucker 55.
Fischer, F. G., H. Düll und J. L. Volz 80.
Fischer, H., M. Goldschmidt und W. Nüssler 1.
Fischer, H., O. Moldenhauer und O. Süs 107.
Fischer, H., und H.-J. Riedl 178.
Franke, W. 242.
Goldschmidt, M., siehe H. Fischer.
Moldenhauer, O., siehe H. Fischer.
Nüssler, W., siehe H. Fischer.
Räth, C. 71, 95, 284.
Richter, D., siehe H. Wieland.
Riedl, H.-J., siehe H. Fischer.
Süs, O., siehe H. Fischer.
Volz, J. L., siehe F. G. Fischer.
Wieland, H., und D. Richter 226.
Zaucker, E., siehe H. Fischer.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

486. Band

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in München.]

Synthese der Tetramethyl-tetrapropylporphine I–IV und von Octapropylporphin[1]);

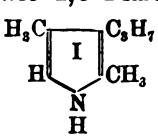
von *H. Fischer*, *Martin Goldschmidt* und *Wilhelm Nüssler*.

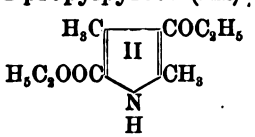
Mit 1 Figur im Text.

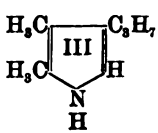
(Eingelaufen am 4. Februar 1931.)

Ätioporphyrin ist ein Tetramethyl-tetraäthylporphin. Seine vier nach der Theorie möglichen Isomeren sind synthetisiert, aber ihre Verschiedenheit ist wegen des hohen Schmelzpunktes nur schwierig exakt zu beweisen. Das war der Hauptgrund, weshalb wir uns der Synthese der vier theoretisch möglichen Tetramethyl-tetrapropylporphine zuwandten, bei denen ein niedrigerer Schmelzpunkt zu erwarten war, so daß auch durch Mischprobe die Verschiedenheit nachzuweisen wahrscheinlich werden durfte. Auch waren die noch unbekannten zur Synthese nötigen Propylpyrrole von Interesse, sowie der Einfluß der Propylgruppe auf die Porphyrin-Synthese und die Eigenschaften der Pyrrole.

Als Ausgangsmaterial für die Tetramethyl-tetrapropylporphine kamen in Frage das 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol (I), sowie 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol (III):







I mußte aus dem schon bekannten II durch Reduktion nach Wolff-Kishner gewinnbar sein.

[1]) 37. Mittlg. über Porphyrinsynthesen. 36. Mttlg. A. 484, 85 (1930).

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol wurde aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol durch Einführung des Propionylrestes nach Friedel-Crafts in Schwefelkohlenstofflösung[1]) gewonnen. Beim Arbeiten in größerem Maßstab stört der Schwefelkohlenstoff. Die Kondensation ließ sich mit fast ebenso guter Ausbeute ohne Lösungsmittel durchführen.

Die Reduktion nach Wolff-Kishner führt in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. zum 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol, welches unter 15 mm Druck bei 98—100° siedet, also niedriger als Kryptopyrrol. In der Kältemischung krystallisiert das Propylpyrrol und schmilzt bei + 13,5°. Die Molekular-Refraktion stimmt mit der Theorie überein. Das Propylpyrrol gibt ein schön krystallisiertes Pikrat, ebenso einen Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure. Zu seiner Charakterisierung wurde weiter nach den üblichen Methoden der Aldehyd und der Glyoxylsäureester gewonnen. Mit Chromsäure–Schwefelsäure entsteht Methylpropylmaleinimid, das bereits von Küster[2]) auf anderem Wege erhalten wurde. Mit salpetriger Säure entsteht ein schön krystallisiertes Monoxim, das mit Hilfe von Schwefelsäure in das eben genannte Methylpropylmaleinimid übergeführt werden kann.

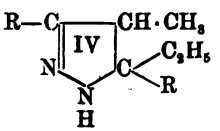
Die schlechte Ausbeute bei der Darstellung des 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrols weist auf ein Nebenprodukt hin, das durch geringe Wasserdampf-Flüchtigkeit ausgezeichnet ist und so ziemlich leicht vom 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol getrennt werden kann. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt erheblich höher, bei 140—145° unter 15 mm Druck. Das Rohöl zeigt starke Ehrlichsche Reaktion, bedingt durch Verunreinigungen, denn durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure läßt sich diese als blauer Azofarbstoff völlig entfernen. Das so gereinigte Öl gibt keine Ehrlichsche Probe mehr und siedet unter 15—16 mm Druck bei 142—145°. Auch in der Kältemischung war keine Krystallbildung zu erzielen. Das Öl färbt sich an der Luft langsam stärker gelb, riecht intensiv, an Pyrrol uud Pyridin erinnernd. Auffallend ist die große Beständigkeit; stundenlanges Kochen mit konz. HCl bedingt keine Veränderung, auch nicht konz. Alkali. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 301, die Analyse $C_{18}H_{31}N_4$, eine Zusammensetzung, die weiter bestätigt wird durch die Analysenzahlen des krystallisierten Dichlorhydrats und Dipikrats. Am nächsten lag

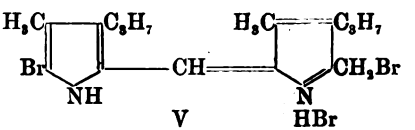
[1]) H. Fischer u. F. Schuberth, H. 155, 99 (1926).
[2]) A. 346, 19 (1906).

Digitized by Google

die Annahme des Ketazins des 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrols, deshalb wurde die Synthese dieses Körpers durchgeführt. Er schmilzt bei 159°, kann infolgedessen nicht dem Öl entsprechen, abgesehen davon, daß das Ketazin 6 Wasserstoffatome weniger enthält als unser Körper. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Umlagerungsprodukt des Ketazins entsprechend den Untersuchungen von Curtius und Mitarbeitern[1]), die bei Ketazinen Umlagerung zu substituierten Pyrazolinen festgestellt haben. Danach kommt dem Körper am wahrscheinlichsten Formel IV zu, wobei R den Rest des 2,4-Dimethylpyrrols bedeutet. Jedoch muß auf Grund der Elementaranalyse mindestens eine partielle Hydrierung des Pyrrolkerns erfolgt sein und damit steht auch im Einklang die Aufnahme von 4 Atomen Brom. Die definitive Konstitutionsaufklärung des Körpers wurde zurückgestellt. Auch bei der Reduktion des später zu beschreibenden 2-Methyl-3-propionyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrols nach Wolff-Kishner entstand ein ähnliches Nebenprodukt.

Bei der Bromierung des Kryptopyrrols ohne Kühlung entstehen zwei Bromkörper. Beim Propylpyrrol verläuft die Reaktion einheitlich zum Methen V,





V

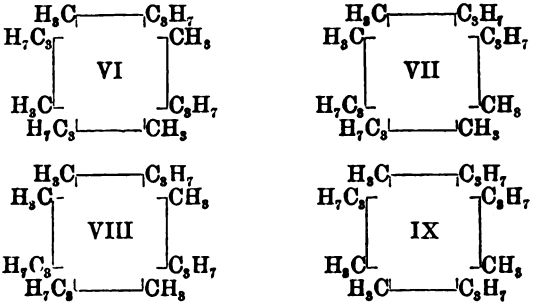
das noch Perbrom enthält; wenigstens entweicht beim Kochen mit Aceton Bromaceton. Das Methen ist aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierbar und die Analysen stimmen auf den Formelausdruck V. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol, Xylol und anderen Lösungsmitteln wird das in der Seitenkette befindliche Brom eliminiert, denn der erhaltene Körper enthält noch zwei Bromatome und ist in eine freie Base überführbar, die nur schwierig zur Krystallisation zu bringen ist, aber ein schön krystallisiertes Pikrat gibt, das nach der Analyse noch nicht völlig einheitlich ist.

Während der V analoge Kryptopyrrolkörper außerordentlich zersetzlich ist, zeichnet sich hier das Methen, offenbar unter dem Einfluß des Propylrestes, durch größere Stabilität aus, die sich auch weiter kundgibt in der Unmög-

[1]) J. pr. (2) 58, 310ff. (1898); 94, 276 (1916); Ber. 27, 773 (1894).

Digitized by Google

lichkeit, mit Ameisensäure, Eisessig und selbst mit hoch siedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, Porphyrin zu geben, im Gegensatz zum analogen Kryptopyrrol-methen, das ja schon mit konz. Schwefelsäure in der Kälte Porphyrin liefert. Hier war Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff im Bombenrohr auf höhere Temperatur notwendig, um Porphyrinbildung zu erzielen; die besten Ausbeuten wurden aber in der Bernsteinsäureschmelze erhalten beim Erhitzen auf 180°. Das Porphyrin entspricht der Konstitutionsformel VI, denn es ist aus Methen V durch Selbstkondensation entstanden und wir geben der besseren Übersicht halber gleich die Formeln auch der drei übrigen Isomeren wieder:



Die Formeln VI, VII, VIII und IX entsprechen den Ätioporphyrinen I, II, III und IV.

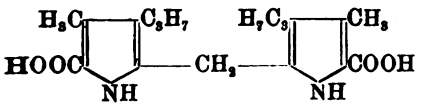
Das Porphyrin VI krystallisiert aus Pyridin prachtvoll, es ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet und schmilzt bei 290°. Mit dem Octaäthylporphin, das bei 318° schmilzt, ergab sich beim Mischschmelzpunkt eine Depression von 31°.

Kupfer-, Magnesium- und Eisensalz krystallisieren gut. Mit Salpetersäure entsteht ein Nitroporphyrin, das noch näher untersucht werden muß. Die Salzsäurezahl des Porphyrins ist 6,6. Mit Bleidioxyd entsteht ein schön krystallisiertes Xanthoporphyrinogen, das mit Amalgam wieder in das Porphyrin zurückverwandelbar ist und in allen Eigenschaften mit Ätio-xanthoporphyrinogen[1]) übereinstimmt.

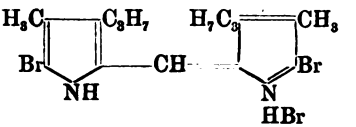
[1]) H. Fischer u. A. Treibs, A. 452, 268 (1927).

Digitized by Google

Wir schritten nunmehr zur Synthese des Tetramethyl-tetrapropylporphins VII. Zu diesem Zweck wurde zunächst mit Hilfe der Grignard-Reaktion in die freie α-Stellung von I der Carbäthoxyrest eingeführt und von hier aus nach der Methode von H. Fischer und Halbig[1]) die 4,4'-Dimethyl-3,3'-dipropyl-pyrromethan-5,5'-dicarbonsäure (X) erzeugt:



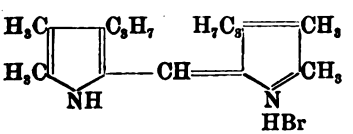
X



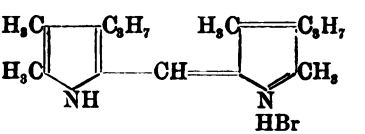
XI

Die Methan-dicarbonsäure entspricht in den Eigenschaften durchaus der 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-pyrromethan-dicarbonsäure. So tritt beim Kochen mit Eisessig unter partieller Porphyrinbildung Spaltung zu 3-Methyl-4-propyl-pyrrol ein, erkennbar an seinem blauen Azofarbstoff. Die Porphyrinbildung vollzieht sich auch hier leicht in Ameisensäure bei längerem Durchblasen von Luft bei 40°. Das Porphyrin krystallisiert gut, sein Schmelzpunkt liegt bei 330°.

Die Synthese wurde noch auf einem zweiten Weg durchgeführt. Die eben erwähnte Methan-dicarbonsäure (X) läßt sich durch Bromieren in Ameisensäure in das zweifach gebromte Methen XI überführen. Hier krystallisiert die freie Base prachtvoll in orangegelben Nadeln. Die Oxydation gibt Methylpropylmaleinimid. Als zweite Komponente (vgl. die Formel VII) mußte Methen XII dienen, dessen



XII



XIII

Gewinnung aus dem nachher zu beschreibenden 2,3-Dimethyl-3-propylpyrrol mit Ameisensäure–Bromwasserstoff keine Schwierigkeiten macht. Für die Porphyrin-Synthese

[1]) A. 448, 193 (1926).

Digitized by Google

wurde das Methen in der Hitze bromiert, wobei in die beiden α-ständigen Methylgruppen 2 Bromatome eintreten. In der Bernstein–Weinsäureschmelze trat mit 40 Proc. Ausbeute Porphyrinbildung ein, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert mit dem eben beschriebenen. Krystallisationsfähigkeit aus Pyridin ist auch hier wieder hervorzuheben. Hämin, Kupfer- und Zink-Komplexsalze krystallisieren gut, auch das Xanthoporphyrinogen.

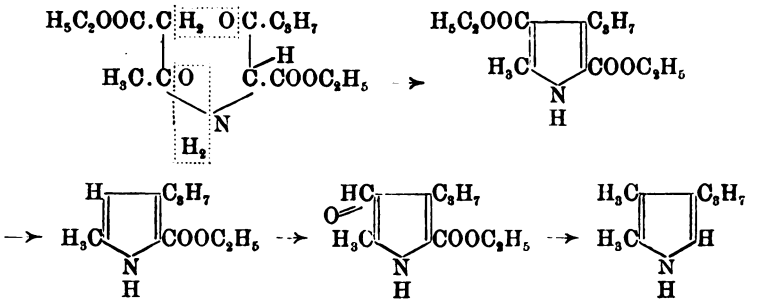
Zur Synthese von Tetramethyl-tetrapropylporphyrin IX war als eine Komponente das Methen aus 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol (I) notwendig, welches in quantitativer Ausbeute durch Behandlung von I mit Ameisensäure–Bromwasserstoff in der Siedehitze entsteht. Auch das freie Methen krystallisiert gut. Für die Porphyrin-Synthese erwies sich Aufbromierung als zweckmäßig; das 3,3′-Dimethyl-4,4′-dipropyl-5,5′-dibrommethyl-pyrromethen-bromhydrat krystallisiert schön und gibt mit Methen XI in der Bernstein–Weinsäureschmelze umgesetzt, zweckmäßig im zugeschmolzenen Rohr das gewünschte Porphyrin, das in langen, dunkelviolett-roten Nadeln aus Pyridin krystallisiert und bei 218° schmilzt. Auch hier wurde Hämin, Kupfer- und Silberkomplexsalz gewonnen, ebenso das Xanthoporphyrinogen.

Zur Synthese von Tetramethyl-tetrapropylporphin VIII mußte als Ausgangsmaterial einerseits Methen XI, ferner als zweite Komponente XIII dienen. Für dieses Methen ist als Ausgangsmaterial notwendig einerseits der oben erwähnte 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol-5-aldehyd und 2,3-Dimethyl-4-propylyyrrol[1]) (III). Die Gewinnung des letzteren vollzieht sich am besten entsprechend folgender Formulierung:

---

[1]) Versuche, das 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol aus 4-Propyl-3-methylpyrrol zu gewinnen, scheiterten an der schweren Zugänglichkeit des 4-Propyl-3-methylpyrrols. Zwar ließ sich das 2,5-Dicarboxy-3-methyl-4-propylpyrrol durch Sulfurylchloridabbau aus 2,4-Dimethyl-3-propyl-5-carbäthoxypyrrol gewinnen, Schmelzp. 225°. Die Ausbeute an Pyrrol aus der Dicarbonsäure war jedoch sehr schlecht. Diese Versuche hat zum großen Teil Herr Frey durchgeführt.

Digitized by Google



XIV

Für die Gewinnung des Pyrrols war also vor allem Butyryl-essigester notwendig, der nach der Methode von Bouveault und Bongert[1]) hergestellt wurde, mit der einzigen Abweichung, daß wäßrige Ammoniaklösung an Stelle gasförmigen Ammoniaks zur Spaltung angewandt wurde. Beim Arbeiten in größerem Maßstab war es jedoch nicht möglich, durch fraktionierte Destillation den Acetessigester abzutrennen. Die Trennung gelang dann durch die von R. Elion festgestellte Tatsache, daß Butyrylessigester im Gegensatz zum Acetessigester keine Bisulfitverbindung gibt. (Näheres im experimentellen Teil.) Analyse und Molekularrefraktion bestätigen die Reinheit des in guter Ausbeute gewonnenen Produktes. In Kohlensäure-Aceton krystallisiert der Butyrylessigester in weißen Nadeln von rosettenartiger Anordnung, die in Eis-Kochsalz wieder schmelzen. Ob etwa eine der beiden tautomeren Formen in reinem Zustand vorliegt, haben wir nicht festgestellt. Auch im Butyrylessigester liegt ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform vor, die in Abhängigkeit steht vom Lösungsmittel, wie es H. K. Meyer bereits beim Acetessigester festgestellt hat. Nach dessen Titrationsmethode[2]) wurde in den verschiedenen Lösungsmitteln das Gleichgewicht entsprechend folgender Tabelle gefunden:

Methylalkohol	25,5	Proc.	Enol
Äthylalkohol	45,0	„	„
Isobutylalkohol	52,5	„	„
96-proc. Alkohol	40,5	„	„
Äther	76,0	„	„
Essigester	41,0	„	„
Eisessig	1,5	„	„
Aceton	9,0	„	„
Chloroform	10,5	„	„
Benzol	17	„	„
Toluol	20	„	„

[1]) Bl. 3, 1038 (1927). [2]) A. 380, 212 (1911).

Digitized by Google

Über die näheren Umsetzungen zum 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol vgl. experimenteller Teil. Das Pyrrol siedet bei 96—98° (unter 14 mm Druck) und gibt ein schön krystallisiertes Pikrat. Mit dem Pikrat des isomeren 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol tritt erhebliche Depression ein. Die Ehrlichsche Probe ist positiv.

Durch Kupplung dieses Pyrrols mit dem Aldehyd von 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol entsteht in quantitativer Ausbeute das 4,3′-Dimethyl-3,4′-dipropyl-5,5′-dimethyl-pyrromethen-bromhydrat (XIII). Die freie Base konnte nicht krystallisiert gewonnen werden, sie blieb ölig, gab aber mit Pikrinsäure sofort ein prachtvoll krystallisiertes orangegelbes Pikrat. Methen XIII läßt sich durch Brom in den α-ständigen Methylgruppen aufbromieren; als Zwischenprodukt trat ein schön krystallisiertes Perbromid auf, das durch Behandlung mit Aceton sein Perbrom verlor. Der Dibromkörper selbst als freie Base war nicht isolierbar.

Bei der Porphyrin-Synthese (VIII, S. 6) zeigte sich wieder die außerordentliche Abhängigkeit der Ausbeuteverhältnisse von den Bedingungen. Bei allen Schmelzversuchen konnte nicht über 0,1 Proc. Ausbeute erzielt werden. Beim Zurückgehen jedoch auf eine der zuerst angewandten Reaktionsbedingungen[1]), nämlich Erhitzen des Methengemisches mit Bromwasserstoff–Eisessig auf 170 bis 175°, ergab sich eine Ausbeute von 14 Proc. Bei Anwendung von Ameisensäure–Bromwasserstoff steigt die Ausbeute bemerkenswerterweise bis auf 30 Proc., was wohl auf den leichten Zerfall der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff zurückzuführen ist.

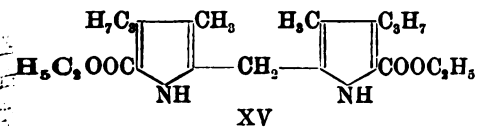
Das reine Porphyrin VIII krystallisiert aus Pyridin in viereckigen Blättchen und schmilzt bei 206°. Ein doppelter Schmelzpunkt wie bei Koproporphyrin III, dem es ja in der Reihenfolge der Substituenten entspricht, konnte hier nicht beobachtet werden. Auch aus Ameisensäure krystallisiert es schön beim Eindunsten.

Tetramethyl-tetrapropyl-porphin (VIII) ist auch noch

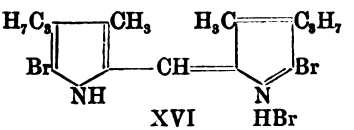
[1]) H. Fischer u. Andersag, A. 450, 212 (1926).

Digitized by Google

auf einem zweiten Wege zugänglich. In 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol läßt sich leicht in üblicher Weise der Carbäthoxyrest einführen und nach Bromierung und Verkochung mit formalinhaltigem Methylalkohol[1]) erhält man das 3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropyl-5,5'-dicarbäthoxy-pyrromethan (XV):



XV



XVI

Durch Verseifung erhält man die zersetzliche Methandicarbonsäure, die zweckmäßig sofort in Ameisensäure bromiert wird, wobei sich unter Kohlensäure-Abspaltung das in schönen roten Nadeln krystallisierende 4,4'-Dipropyl-3,3'-dimethyl-5,5'-dibrom-pyrromethen-bromhydrat (XVI) bildet.

Auch hier ist die freie Base erhältlich, sie krystallisiert schön in derben Nadeln. Wenn dieses Methen und gebromtes Methen XIII mit Bromwasserstoff-Ameisensäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—135° erhitzt werden, entsteht wiederum Porphyrin VIII in einer Ausbeute von 11 Proc., während die Bernsteinsäureschmelze nur 1 Proc. Ausbeute ergibt. Der Mischschmelzpunkt gab keine Depression. Hämin, Kupfer-, Zinksalze wurden gewonnen, ebenso das Xanthoporphyrinogen.

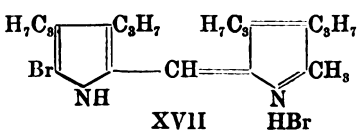
Somit sind alle vier isomeren Tetramethyl-tetrapropylporphine synthetisiert; in den Mischschmelzpunkten gaben alle vier starke Depressionen. VIII ist am leichtesten löslich, VII am schwersten. Die Salzsäurezahlen sind praktisch identisch, die Projektion der Spektren übereinander ergab Identität. Mit Ätioporphyrin ist spektroskopisch praktisch völlige Übereinstimmung vorhanden; beim dritten und vierten Streifen-Komplex ist möglicherweise eine geringfügige Verschiebung nach Rot zu sehen, jedoch beträgt sie weniger als 1 mμ, auch die Komplexsalze sind spektroskopisch identisch. Im Ultraviolett ergab sich beim Porphyrin keine

[1]) H. Fischer u. Stangler, A. 459, 85 (1927).

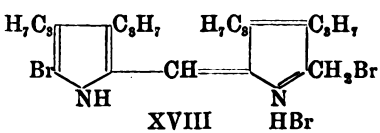
Digitized by Google

Verschiebung. VII und VIII gaben schön krystallisierte Pikrate; das Pikrat von IX ist in Äther außerordentlich leicht löslich. Die Pikrate zerfallen in den üblichen Lösungsmitteln und es konnte deshalb nur das von VIII zur Analyse gebracht werden.

Die Synthese des Oktapropylporphins war weiter von Interesse. Als Ausgangsmaterial diente das eben beschriebene 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol, in das sich nach Friedel-Craffts der Propionylrest in die β-Stellung einführen läßt. Das so gewonnene 2-Methyl-4-propyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden und gibt bei der Reduktion nach Wolff-Kishner 2-Methyl-3,4-dipropylpyrrol, ein farbloses Öl, das auch in der Kältemischung nur glasig erstarrt. Pikrat und Methen entstehen in üblicher Weise. Die Bromierung des 2-Methyl-3,4-dipropylpyrrols verläuft in Eisessig ganz analog der des Kryptopyrrols[1]); es entsteht ein Gemisch von Perbromid, dem leicht das Perbrom entzogen werden kann; nach Umkrystallisieren aus Eisessig kann man mikroskopisch deutlich zwei Krystallformen unterscheiden, während das Ausgangsmaterial vollkommen einheitlich krystallisiert. Diese einheitliche Krystallisation gab nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° Analysenwerte, welche ausgezeichnet auf ein äquimolekulares Gemisch der beiden Methene XVII und XVIII stimmen, ein Verhalten, das völlig analog dem des Kryptopyrrols wäre, nur daß dort die Trennung der beiden Methene leicht möglich ist.



XVII



XVIII

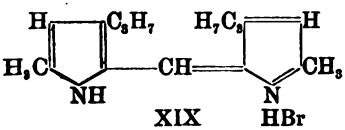
Daß die Substanz ein Gemisch darstellt, zeigten auch die Reaktionen; eine freie Base in gut krystallisiertem Zustand konnte nicht gewonnen werden und das Kupfersalz war nicht einheitlich. Schon bei der Synthese des Ätio-

[1]) H. Fischer u. Klarer, A. **448**, 185 (1926); **450**, 189 (1926); H. Fischer, Baumann u. Riedl, A. **475**, 205 (1929).

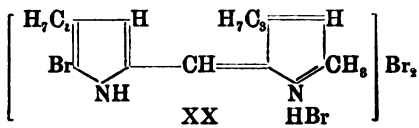
Digitized by Google

porphyrins hatte sich das Methengemisch am besten zur Darstellung des Ätioporphyrins geeignet.[1]) Wir unterwarfen deshalb auch hier den Rohkörper dem Schmelzverfahren mit Bernsteinsäure. Zu 30 Proc. der Theorie entsteht das Octapropylporphin, das durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist; es schmilzt bei 276°. Hämin und Kupfersalz sind recht schwer löslich, das Xanthoporphyrinogen krystallisiert gut. In den Eigenschaften schließt sich also Octapropylporphin durchaus dem Octa-äthylporphin an, während das Octa-methylporphin mit seiner nahezu vollkommenen Unlöslichkeit das Anfangsglied der Reihe geziemend vertritt.

Endlich bemühten wir uns um die Synthese eines Tetrapropylporphins und stellten zu diesem Zweck aus dem 2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbonsäurepyrrol das 2-Methyl-4-propylpyrrol dar, ein typisches Pyrrol, das interessanterweise nach Urin riecht. Mit Ameisensäure–Bromwasserstoff entsteht das entsprechende *5,5'-Dimethyl-3,3'-dipropyl-pyrromethen-bromhydrat* (XIX). Pikrat und Kupfersalz wurden



XIX HBr



XX HBr

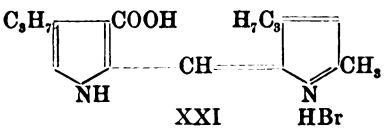
gewonnen. Ebenso wie 2,4-Dimethylpyrrol läßt sich auch 2-Methyl-4-propylpyrrol durch Brom in ein schön krystallisiertes Methen überführen, welches Perbrom enthält und dem man Formel XX zuschreiben muß. Das Perbromid ist sehr stabil; mit Bromwassersoff–Eisessig tritt Porphyrinbildung ein, jedoch ist die Ausbeute ebenso schlecht wie bei der Umsetzung aus 5-Brom-5'-methyl-4,3'-dimethyl-pyrromethen-bromhydrat und wir haben uns deshalb mit

[1]) Im übrigen zweifeln wir nicht, daß durch systematische Änderung der Reaktionsbedingungen die Methene XVII und XVIII getrennt in reinem Zustande isolierbar werden. Dasselbe gilt für die Bromierungsreaktion des Propylpyrrols (S. 3), bei dem durch Wechseln der Lösungsmittel und Anwendung niederer Temperatur wohl auch das dem Körper XVII in der Konstitution entsprechende Methen gewonnen werden könnte; aber aus den angegebenen Gründen hatte die Isolierung der getrennten Methene kein spezielles Interesse.

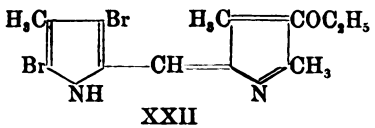
Digitized by Google

der Konstatierung der Porphyrinbildung begnügt. Es ist auffallend, daß die Synthese von Porphyrin mit freien Methingruppen scheinbar immer schlecht geht, wenn in einem Pyrrolkern nur ein Alkylrest sitzt; sowie jedoch die vier Alkylgruppen sich gleichmäßig auf zwei Pyrrolkerne verteilen, sind die Ausbeuteverhältnisse befriedigend.

Wir versuchten dann weiter Methen XX zu synthetisieren, wobei als Ausgangsmaterial 2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol Verwendung fand, dessen α-ständige Methylgruppe mit Hilfe von Sulfurylchlorid in der üblichen Weise in die Formylgruppe übergeführt wurde. Der Aldehyd ist sehr beständig, er sublimiert im Vakuum in farblosen Nadeln und gibt ein Hydrazon, Semicarbazon und Phenylhydrazon. Die Verseifung des Aldehyds ergibt 2-Formyl-4-propyl-3,5-dicarbonsäure, die mit 2-Methyl-4-propylpyrrol unter Kohlensäureabspaltung zu einem Methen XXI kuppelt, das bei der Bromierung in XX über-



XXI HBr

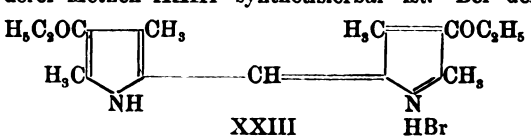


XXII

gehen sollte. Merkwürdigerweise gelang letztere Reaktion nicht; die Bromierung führte zu dunklen Harzen, die wenig Krystallisationsneigung besaßen.

Schließlich beschreiben wir noch einige Pyrrole, die als Zwischenprodukte bei der Darstellung des 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrols gewonnen und einer näheren Untersuchung unterzogen wurden.

Im 2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol sitzt der α-Carbäthoxyrest sehr fest; mit Hilfe von Ameisensäure–Bromwasserstoff gelingt die Methenbildung nicht. Das genannte Pyrrol läßt sich zur Carbonsäure verseifen, aus der durch Brenzreaktion das 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol isolierbar ist. Bei der Bromierung der beiden letztgenannten Pyrrole erhält man Methen XXII. Ein Propionylrest wird also abgespalten, ein Verhalten, das in Analogie steht zur Bromierungsreaktion des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols. Der abgespaltene Propionylrest ist willkürlich angenommen. Aus 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol läßt sich in üblicher Weise leicht die Formylverbindung gewinnen, mit Hilfe derer Methen XXIII synthetisierbar ist. Bei der Bromie-



XXIII HBr

rung dieses Methens werden bemerkenswerterweise die beiden Propionylreste abgespalten und man erhält das zweifach gebromte Methen

Digitized by Google

des Dimethylpyrrols, welches sich identisch erwies mit dem schon früher erhaltenen.[1]) 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol gibt mit Formaldehyd ein schön krystallisiertes Methan, die Leukoverbindung von XXIII.

Mit Hilfe von Butyrylessigester wurden neu gewonnen folgende Pyrrole: *2-Äthyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol*, *2,4-Dipropyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol*, *2-Methyl-3-acetyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.* Aus 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol wurde das schön krystallisierende *2,3-Dimethyl-4-propyl-5-formylpyrrol* in üblicher Weise erhalten. Gelegentlich dieser Untersuchungen wurde auch nach der Vorschrift von Zanetti[2]) 2,4-Dimethyl-3,5-diacetylpyrrol gewonnen. Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift krystallisierte aus dem essigsauren Reduktionsgemisch zunächst das noch unbekannte Dimethyl-diacetyl-pyrazin aus. Aus der Mutterlauge erhält man dann durch nachheriges Abstumpfen das Dimethyl-diacetyl-pyrrol.

Versuche.

2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol.

In einen Kolben von einem Liter Inhalt, der mit Rückflußkühler versehen ist, bringt man 50 g fein gepulvertes 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol und 43 g frisch destilliertes Propionylchlorid. Es entsteht ein Brei. Unter Eiskühlung trägt man dann in 5—6 Portionen 43 g gepulvertes Aluminiumchlorid im Verlauf von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ein, wobei man umschüttelt. Es tritt starke Salzsäureentwicklung ein (Abzug). Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen und die Hauptreaktion zu Ende, so nimmt man den Kolben aus der Kühlung und erwärmt im Wasserbad langsam auf 50°; nicht höher. Bei dieser Temperatur läßt man 3 Stunden stehen und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt wird mit Eiswasser. Scharf abnutschen und mit viel Wasser waschen.

Aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert schmelzen die prächtigen Nadeln bei 140°. Ausbeute etwa 50 g = 83 Proc. der Theorie.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein weiß.

2-Brommethyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

4,2 g Propionylpyrrol werden in Eisessig gelöst und mit 1 Mol Brom (3 g) in Eisessig versetzt. Die sich bildenden Krystalle werden mit Äther gewaschen. Ausbeute 3,5 g. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 145° (korr.).

10,356 mg Subst.: 6,520 mg AgBr.

$C_{12}H_{16}O_2NBr$ (302) Ber. Br 26,49 Gef. Br 26,78

[1]) Sitz.-Ber. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften 1915, S. 415.

[2]) B. 26, Ref. 598 (1893).

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol (I).

100 g 2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol werden in eine noch warme Äthylatlösung aus 55,5 g Natrium und 667 ccm absoluten Alkohol eingerührt und dann noch 50 ccm 77-proc. Hydrazinhydrat hinzugegeben. Das Ganze wird im Autoklaven 12 Stunden bei einer Temperatur von 160—165° gehalten, der Druck beträgt etwa 25—35 Atm. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, vertreibt den Alkohol zum größten Teil auf dem Wasserbad und treibt das Pyrrol mit Wasserdampf über. Nach der üblichen Verarbeitung geht die Hauptmenge des Pyrrols bei 15 mm Druck und 98—100° über. Ausbeute 25—26 g.

Zweimal fraktioniert destilliert stellt das 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol ein wasserklares Öl dar, das sich an der Luft schnell bräunt und die Haut intensiv rot färbt. Das reine Präparat erstarrt in einer Kältemischung bald zu weißen, rosettenartig angeordneten Nadeln. Schmelzp. 13,5°. $d^{20°} = 0{,}8988$.

Molekularrefraktion.

$C_4H_2(CH_3)_2C_3H_7N$ Ber. (D) 44,23 Gef. (D) 44,25.

Die D-Linie zeigte bei 21,5° eine Ablenkung von 39°26′.

Korrektur für $n_D = 1{,}49243$.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 44{,}25.$$

0,1102 g Subst.: 0,288 g CO_2, 0,110 g H_2O. — 0,163 g Subst.: 15,7 ccm N (17°, 723 mm).

$C_9H_{15}N$	Ber. C 78,83	H 10,95	N 10,22
	Gef. „ 78,54	„ 11,23	„ 10,77.

Pikrat. Eine Lösung von Propylpyrrol in Äther wird im Überschuß mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat fällt alsbald in feinen, gelben Nadeln aus. Aus Alkohol oder besser Essigsäure-Äthylester krystallisiert es in schönen, derben Nadeln. Im feuchten Zustand ist es luft- und wärmeempfindlich und muß deshalb schnell bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet werden. Schmelzp. 134° (korr.).

0,1176 g Subst.: 0,2116 g CO_2. — 0,1095 g Subst.: 0,0507 g H_2O.

$C_{15}H_{18}N_4O_6$ Ber. C 49,18 H 4,96 Gef. C 49,08 H 5,17.

Azofarbstoff. Man stellt eine gesättigte Lösung frisch bereiteter Diazobenzolsulfosäure in Wasser her und macht sie schwach salzsauer.

Digitized by Google

Dann gibt man vorsichtig eine Lösung von Propylpyrrol in Äther zu und schüttelt das Ganze unter Kühlung gut durch. Der Azofarbstoff fällt krystallin aus. Um ihn umzukrystallisieren, löst man ihn in wenig 12-proc. NaOH, gibt etwas Alkohol hinzu und fällt mit einem Überschuß von Salzsäure. Die braunroten Krystalle schmelzen bei 248°.

4,011 mg Subst.: 0,462 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{15}H_{19}N_3O_3S$ Ber. N 13,08 Gef. N 12,78.

2,4-Dimethyl-3-propyl-5-formylpyrrol.

In eine Mischung von 4 g Propylpyrrol, 5 ccm wasserfreier Blausäure, 5 ccm Chloroform und 35 ccm absoluten Äther wird unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt über Nacht stehen und dampft Äther und Chloroform im Vakuum ab. Der krystallisierte Rückstand wird 2—5 mal mit viel Wasser ausgelaugt, die Lösung gekocht und heiß filtriert. Nach 4—5 Stunden scheidet sich der Aldehyd in feinen, farblosen Nadeln ab. Schmelzp. 105°. Ausbeute aus 18 g Pyrrol = 14 g Aldehyd.

Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert bei 80—100°.

5,219 mg Subst.: 13,945 mg CO_2, 4,225 mg H_2O. — 3,976 mg Subst.: 0,299 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{10}H_{15}NO$	Ber. C 72,73	H 9,09	N 8,40
	Gef. „ 72,87	„ 9,06	„ 8,40.

2,4-Dimethyl-3-propyl-5-glyoxylsäureester-pyrrol.

In eine Mischung von 2 g Propylpyrrol, 3 g Cyankohlensäureester und 20 ccm absoluten Äther wird unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Es bleibt ein Krystallbrei zurück, der in Wasser gelöst, filtriert und mit Ammoniak ausgefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 192°.

3,420 mg Subst.: 8,590 mg CO_2, 2,690 mg H_2O.

$C_{13}H_{19}O_3N$ Ber. C 66,82 H 8,02 Gef. C 67,13 H 8,30.

Methylpropyl-maleinimid.

1 g Propylpyrrol in 100 ccm 30-proc. H_2SO_4 gelöst, wird mit 1,8 Chromtrioxyd in H_2O tropfenweise versetzt.

Digitized by Google

Nach dem Zutropfen läßt man über Nacht stehen und macht dann sodaalkalisch. Ausäthern. Der Äther wird verdampft und der zähe Rückstand einige Tage im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Maleinimid wird dann zur weiteren Reinigung im Vakuum bei 125° sublimiert. Nach 5—7 Tagen erstarrt das Maleinimid im Eisschrank zu einer krystallinen Masse. Auf Tonteller abgepreßt ist es rein weiß. Schmelzpunkt 57°. Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

0,193 g Subst.: 0,444 g CO_2, 0,123 g H_2O. — 2,815 mg Subst.: 0,230 ccm N (22°, 718 mm).

$C_6H_{11}O_2N$	Ber. C 62,74	H 7,19	N 9,15
	Gef. „ 62,51	„ 7,10	„ 9,29.

Oxim aus Propylpyrrol.

Propylpyrrol wird in 20-proc. Schwefelsäure gelöst; unter Kühlung und Umrühren läßt man 3 Mol Natriumnitrit in gesättigter Wasserlösung zutropfen. Das Oxim fällt aus. Aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert erhält man es in schönen, farblosen langen Nadeln. Schmelzp. 198°.

3,50 mg Subst.: 0,569 ccm N (21,5°, 727 mm).

$C_8H_{12}N_2O_2$ Ber. N 16,67 Gef. N 16,88.

Pyrazolin aus 2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol.
(Nüssler.)

Von dem Rückstand des 2 4-Dimethyl-3-propylpyrrols wird durch Destillation die Fraktion 140—145° bei 15 mm gewonnen. Das Rohöl wurde zur Entfernung geringer Mengen einer Verunreinigung zu 50 g in etwa der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst. Nachfolgend wurden 5 g feuchte Diazobenzolsulfosäure in salzsaurer Lösung hinzugefügt. Nach einigem Stehen wird auf etwa 1 Liter mit Wasser verdünnt. Es scheiden sich grünviolett schillernde Krystalle eines Azofarbstoffes in geringer Menge ab (etwa 1 g). Man filtriert diese ab und schüttelt das Filtrat mit Äther mehrmals aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, dann der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum von 15—16 mm bei 141—145° (Ölbadtemp. 185°) destilliert. Ausbeute 45 g.

Molekulargewichtsbestimmung: in Benzol:

$G_1 = 0{,}5958$ g; ausfrierende Menge $\gamma_1 = 0{,}1330$ g
$G_2 = 0{,}9587$ g; „ „ $\gamma_2 = 0{,}3460$ g
$t_1 = 0{,}3585°$; $t_2 = 0{,}5615°$.

Ber. 304 Gef. 296,4, 306,1.

Digitized by Google

5,262 mg Subst.: 13,675 mg CO_2, 4,920 mg H_2O. — 0,1230 g Subst.: 20,42 ccm N (19°, 714 mm).

$C_{18}H_{32}N_4$ (304,3)	Ber. C 70,98	H 10,61	N 18,40
	Gef. „ 70,88	„ 10,46	„ 18,22.

Dichlorhydrat. Das freie Pyrazolin wurde in absolutem Äther gelöst und danach in die Lösung HCl-Gas eingeleitet. Das Dichlorhydrat fällt in schneeweißen winzigen Nadeln fast quantitativ aus. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Wasser. Umkrystallisiert durch Lösen in viel Äther und Eindunsten an der Luft. Schöne Nadelbüschel vom Schmelzp. 145° (korr.). Im Vakuum bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

5,129 mg Subst.: 10,740 mg CO_2, 4,150 mg H_2O. — 2,700 mg Subst.: 0,350 ccm N (19°, 728 mm). — 0,1398 g Subst.: 18,80 ccm N (21°, 721 mm). — 4,382 mg Subst.: 3,310 mg AgCl.

$C_{18}H_{32}N_4.2\,HCl$ (377,2)			
Ber. C 57,27	H 9,09	N 14,84	Cl 18,76
Gef. „ 57,11	„ 9,06	„ 14,05, 14,78	„ 18,69.

Dipikrat. Ätherische Pyrazolinlösung wird mit feucht ätherischer Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Man läßt den Äther langsam eindunsten. Die zurückbleibende Krystallmasse (wenn ölig, reiben!) wird zur Entfernung anhaftender Pikrinsäure mit kaltem Wasser gewaschen. In heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser löst sich das Pikrat zu einer gewissen Menge und krystallisiert beim Erkalten in tiefgelben, derben, prismatischen Nadeln aus. Schmelzp. 137° korr. Im Vakuum bei 60° gewichtskonstant getrocknet.

4,676 mg Subst.: 8,115 mg CO_2, 2,180 mg H_2O. — 2,865 mg Subst.: 0,480 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{18}H_{32}N_4.2\,C_6H_3O_7N_3$ (762,3)	Ber. C 47,22	H 5,02	N 18,38
	Gef. „ 47,17	„ 5,01	„ 18,67.

Ketazin des 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrols.

2 g 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol wurden mit 0,7 g etwa 77-proc. Hydrazinhydrat in 1 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden unter Rückfluß im siedenden Wasserbad erhitzt. Alsdann wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und filtriert. Zu dem Filtrat gibt man Essigsäure bis zur eben noch alkalischen Reaktion auf Lackmuspapier und versetzt dann unter gelindem Erwärmen bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Nach längerem Stehen scheiden sich braungelbe Nadeln ab. Ausbeute 300 mg. Umkrystallisiert aus heißem Alkohol schmelzen die kanariengelben Nadeln bei 159° korr. Im Vakuum bei 80° gewichtskonstant getrocknet.

Digitized by Google

4,270 mg Subst.: 11,270 mg CO_2, 3,255 mg H_2O. — 2,980 mg Subst.: 0,482 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{18}H_{26}N_4$ (298,2)	Ber.	C 72,43	H 8,78	N 18,77
	Gef.	„ 71,98	„ 8,53	„ 18,21.

5-Brom-5'-brommethyl-4,3'-dimethyl-3,4'-dipropyl-pyrromethenbromhydrat (V).

1,9 g Brom werden auf 2 ccm mit Eisessig aufgefüllt und langsam zu einer Lösung von 0,6 g Pyrrol in 3 ccm Eisessig und 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Starke Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach einiger Zeit — Reiben mit einem Glasstab und Impfen mit einigen Kryställchen — krystallisiert der Bromkörper in prachtvollen, blau-violett schillernden Blättchen aus. Nach 5stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmelzp. 130°. Aus 10 g Propylpyrrol erhält man etwa 3—4 g Methen.

4,285 mg Subst.: 6,805 mg CO_2, 2,115 mg H_2O. — 3,899 mg Subst.: 0,180 ccm N (21°, 719 mm). — 0,2255 g Subst.: 0,2489 g AgBr

$C_{18}H_{25}N_2Br_3$	Ber.	C 42,44	H 4,91	N 5,50	Br 47,15
	Gef.	„ 43,31	„ 5,52	„ 5,08	„ 46,97.

Bei Umkrystallisieren aus CH_3OH oder Alkohol erhält man schöne, braunrote Täfelchen. Derselbe Körper entsteht beim Umkrystallisieren aus Benzol, Xylol u. a. Er zersetzt sich um 207°.

3,905 mg Subst.: 7,115 mg CO_2, 2,170 mg H_2O. — 3,040 mg Subst.: 0,176 ccm N (20°, 720 mm). — 0,1815 g Subst.: 0,1605 g AgBr.

$C_{18}H_{26}N_2Br_2$ (430)	Ber.	C 50,23	H 6,09	N 6,51	Br 37,17
	Gef.	„ 49,69	„ 6,22	„ 6,37	„ 37,69.

Umkrystallisiert aus CH_3OH und bei 90° gewichtskonstant getrocknet.
Einwage 6,677 mg, CO_2 = 12,295 mg, H_2O = 3,610 mg.
Gef. C 50,22 H 6,05.

Beide Methene geben, in Alkohol digeriert und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure kurz aufgekocht, nach eintägigem Stehen das salzsaure Salz. Umkrystallisiert aus Chloroform–Äther schmelzen die braunroten Nadeln bei 178°.

Beim Kochen mit Aceton gibt der erstere Körper Bromaceton. Er gibt ferner weder mit Ameisensäure noch mit Eisessig und hoch siedenden Flüssigkeiten, wie Nitrobenzol, auch nicht mit konz. H_2SO_4, selbst bei längerem Erhitzen Porphyrin.

Digitized by Google

Pikrat. Das durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gewonnene Brombydrat wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Sodalösung kräftig durchgeschüttelt. Die Farbe der Tetrachlorkohlenstofflösung wird dabei heller. Man wäscht mit Wasser einmal nach, filtriert und dampft das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit feucht ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Reiben mit dem Glasstab fällt hierauf das Pikrat in schönen, gelbbraunen Krystallen aus. Abfiltriert und aus wenig Alkohol–Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Sintern bei 182°.

2,275 mg Subst.: 4,060 mg CO_2, 0,995 mg H_2O. — 2,777 mg Subst.: 1,030 mg AgBr.

$C_{24}H_{28}O_7N_5Br$ (578,1)	Ber.	C 49,82	H 4,85	Br 13,82
	Gef.	„ 48,67	„ 4,89	„ 15,78.

Tetramethyl-tetrapropylporphin (VI).

Beide bromierte Methene des Propylpyrrols geben bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt schon Porphyrin, das leicht an seinem charakteristischen Spektrum erkannt wird.

a) Um das Porphyrin darzustellen, werden 0,5 g Methen, 30 ccm Bromwasserstoff-Eisessig und 45 ccm Eisessig im Bombenrohr 4 Stunden auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird entweder nach der Willstätterschen Methode mit 10-proc. HCl und Äther gereinigt oder man fällt das Porphyrin mit NaOH aus. Dann saugt man ab und extrahiert den Rückstand zuerst mit Methylalkohol und darauf mit Chloroform. Die Chloroformlösung, welche fast nur noch Porphyrin enthält, wird eingeengt und mit Methylalkohol versetzt. Das Porphyrin fällt krystallin aus.

b) Eine bessere Methode zur Darstellung des Porphyrins ist folgende: 1 g Brommethen wird mit 2 g Bernsteinsäure gut verrieben und in ein Glasrohr eingeschmolzen. Darauf erhitzt man im Ölbad langsam auf 180° und hält 10 Minuten bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird das Rohr samt seinem Inhalt zerkleinert und in einer Extraktionshülse mit Methylalkohol bis fast zur Farblosigkeit und darauf mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzp. 290°. Ausbeute 10–15 Proc. d. Th. Das Porphyrin ist nach 2–3maligem Umkrystallisieren aus Pyridin noch schwach halogenhaltig (Beilstein-Probe).

Digitized by Google

Zur Analyse wurde mehrmals aus Pyridin umkrystallisiert, um die letzten fest anhaftenden Spuren von Halogen zu entfernen. Die Beilsteinprobe war zwar noch immer positiv, doch gab die quantitative Bestimmung nach Carius keinerlei wägbare Mengen von Halogen-Silber.

4,547 mg Subst.: 13,130 mg CO_2, 3,670 mg H_2O. — 3,591 mg Subst.: 0.349 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{36}H_{46}N_4$ (534,4)	Ber.	C 80,84	H 8,67	N 10,49
	Gef.	„ 79,38	„ 8,53	„ 10,43

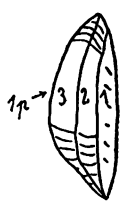
Einwage 5,275 mg, CO_2 = 15,400 mg, H_2O = 4,110 mg.

Gef. C 79,62 H 8,72.

Krystallographische Untersuchung.

Herr Professor Steinmetz hat die Messung vorgenommen. Sein Bericht lautet:

„Die Krystalle wären an sich groß genug, um durch goniometrische Messung nach ihrer Symmetrie und Form exakt bestimmt zu werden; indessen wird das durch ihren mangelhaften Ausbildungszustand verhindert. Den Typ der am besten ausgebildeten Individuen zeigt nebenstehende Figur. Entwicklungstendenz prismatisch; von den einigermaßen ausgebildeten Flächen ist das Flächenpaar 1 und 1 parallel, mäßig gut reflektierend infolge vieler Unebenheiten. 2 und 3, mit den zum Teil vorhandenen Parallelflächen, glänzen und spiegeln gut; sie wiederholen sich stufenförmig abgesetzt, so daß der Krystall scheinbar einen schuppigen Aufbau zeigt. Je näher an den Krystallenden, desto weniger eben, sondern rundlich und buckelförmig werden die Stufenanteile, so daß die Krystalle meist in krystallographisch nicht definierbare, sehr feine Spitzen auslaufen. Zwischen 1 und 1 p scheinen die Flächen 2 und 3 nicht symmetrisch zu liegen:



1 : 2 = etwa 60°
2 : 3 = etwa 57½°
3 : 2p = etwa 60½°.

Häufig fehlt 2 oder 3, so daß anscheinend Prismen entstehen mit einem Winkel von 61—62° bzw. 60—61°; wahrscheinlich ist jene Ungleichheit der Winkel reell und nicht auf Unvollkommenheiten zurückzuführen, da die Grenzwerte der Messungen für beide Winkel nicht ineinander übergreifen. Da es sich dabei um eine wichtige Zone handelt, dürfte die Krystallsymmetrie nur niedrig, wahrscheinlich triklin sein."

Kupferkomplexsalz. Eine Lösung von Porphyrin in Eisessig wird mit einer Lösung von Kupferacetat in Eisessig kurz aufgekocht. Das

Digitized by Google

Kupfersalz fällt in feinen Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Chloroform-Eisessig oder Chloroform-Petroläther ist der Schmelzp. 295°.

Magnesium-Komplexsalz. Gleiche Mengen Porphyrin und Magnesiumoxyd werden mit Methylalkohol, der mit Kalilauge gesättigt ist, im Bombenrohr (Silbereinsatz) 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach Erkalten nimmt man in Äther auf und wäscht einige Male mit Wasser aus. Der Äther wird vertrieben und der Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert. Das Phyllin krystallisiert in prächtigen roten, rhombischen Blättchen. Schmelzp. 249°.

3,971 mg Subst.: 0,388 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{36}H_{44}N_4Mg$ Ber. N 10,12 Gef. N 10,7.

In Ätherlösung wurden folgende spektroskopische Zahlen bestimmt:

I. 585,6; II. 578,8; III. (sehr scharf) 546,9; IV. (schwach) 501,3.

Eisenkomplexsalz. Das Porphyrin wird in Eisessig gelöst und mit Ferroacetatlösung, die man durch Kochen von Eisenspänen mit Eisessig gewinnt, und einigen Körnchen NaCl kurz zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Hämin in schwarzglänzenden, quadratischen Blättchen aus. Umkrystallisiert aus Chloroform-Eisessig. Schmelzp. 338° korr.

4,198 mg Subst.: 0,980 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4FeCl$ Ber. Cl 5,68 Gef. Cl 5,78.

Das Brom- und Jodhämin werden auf die gleiche Weise dargestellt. Nur nimmt man statt NaCl NaBr bzw. NaJ. Bromhämin Schmelzp. 333°; Jodhämin Schmelzp. 310°. Im Jodhämin wurde das Jod mit der Stärkeprobe nachgewiesen. Spektroskopisch decken sich alle 3 Hämine.

Nitroporphyrin. Das Porphyrin wird mit konz. Salpetersäure kurz erwärmt und darauf mit Wasser verdünnt. Es fällt ein schöner grüner Körper aus, der das salpetersaure Nitroporphyrin darstellt. Man löst in Chloroform, wäscht mit verdünnter Sodalösung und danach mit Wasser gut aus. Die Chloroformlösung wird darauf mit Alkohol versetzt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei fallen schöne, braunrote Nadeln aus. Umkristallisiert aus Chloroform-Alkohol schmilzt das Nitroporphyrin bei 272°. Der Körper zeigt ein Porphyrinspektrum.

Xanthoporphyrinogen.

Das Porphyrin wird in Chloroform gelöst und mit der gleichen Menge Eisessig versetzt. Nach Zugabe von Bleisuperoxyd schüttelt man, bis das Porphyrinspektrum verschwunden ist, etwa 10 Minuten. Dann wird filtriert und das Filtrat mit so viel Wasser versetzt, bis sich zwei Schichten

Digitized by Google

bilden. Das Chloroform enthält das Xanthoporphyrinogen gelöst. Man trennt im Scheidetrichter und wäscht einige Male mit Wasser aus und dampft zur Trockne ein. Aus Aceton oder Alkohol umkristallisiert erhält man das Präparat in schönen gelben Kristallen. Schmelzp. 262°.

Da sich der Körper schon bei 80° zersetzt, wurde er bei 45° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Analyse enthält er noch 2 Kristallwasser gebunden.

3,466 mg Subst.: 8,640 mg CO_2, 2,495 mg H_2O. — 2,785 mg Subst. 0,228 ccm N (21°, 727 mm).

$C_{36}H_{46}N_4O_4.2H_2O$	Ber.	C 68,13	H 7,89	N 8,83
	Gef.	„ 67,98	„ 8,07	„ 9,09.

Reduktion des Xanthoporphyrinogens zum Porphyrin.

Man löst etwas Xanthoporphyrinogen in Alkohol und gibt einige Körnchen frisch bereiteten Natriumamalgams hinzu. Säuert man jetzt mit Eisessig schwach an, so tritt das Porphyrinspektrum auf. Auf diese Weise zurückgewonnenes Porphyrin war halogenfrei.

Photo-oxydation des Xanthoporphyrinogens.

Xanthoporphyrinogen wurde in Acetonlösung im Quarzgefäß einige Wochen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die ursprünglich schön gelbe Lösung war fast farblos. Nach Vertreiben des Acetons trat schon der für das Methylpropylmaleinimid charakteristische Geruch auf. Das zurückbleibende Öl wurde sublimiert und als Methylpropylmaleinimid erkannt.

Die bisher angeführten Versuche hat Herr Goldschmidt durchgeführt, die von Herrn W. Nüssler großenteils einer Nachbearbeitung unterzogen wurden. Es folgen nunmehr die Versuche des Herrn Nüssler.

2,4-Dimethyl-3-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

21,15 g Magnesium werden mit 200 ccm absolutem Äther überschichtet. Dazu läßt man langsam eine Lösung von 80 g Bromäthyl in 180 ccm absolutem Äther fließen und kocht das Ganze etwa 6 Stunden. Dann läßt man allmählich 41 g Propylpyrrol in 100 ccm absolutem Äther zufließen und kocht weitere 5 Stunden auf dem Wasserbad. Alsdann tröpfelt man 60,6 g Chlorkohlensäureester in 100 ccm absolutem Äther hinzu und kocht weitere 3—4 Stunden. Nach dem Stehen über Nacht wird vorsichtig mit kaltgesättigter Ammon-

Digitized by Google

chloridlösung zersetzt. Der Äther wird abgetrennt, filtriert und dann bei 40° abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisiert nach einigem Stehen in offener Schale der größte Teil des Reaktionsproduktes aus. Man saugt die Kristalle scharf ab. Aus dem abtropfenden Öl kann durch Vakuumdestillation eine weitere Menge isoliert werden. Gesamtausbeute 70% der Theorie. Umkristallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 98° (korr.).

4,135 mg Subst.: 0,250 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{12}H_{19}NO_2$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,82.

2-Brommethyl-3-propyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Zu je 4 g Carbäthoxypyrrol, die in 15—20 ccm absolutem Äther suspendiert sind, gibt man die berechnete Menge Brom so rasch, daß die Temperatur nicht über + 5° steigt. Man reibt mit dem Glasstab bis sich der feste Bromkörper gebildet hat und läßt dann noch etwa 20 Minuten in der Kältemischung stehen. Dann saugt man rasch ab und wäscht mit Äther, damit die Substanz nur wenig nachdunkeln kann. Ausbeute aus 175 g = 213 g. Schmelzp. 148°.

3,613 mg Subst.: 0,166 ccm N (21,5°, 724 mm).

$C_{12}H_{18}NBrO_2$ Ber. N 5,00 Gef. N 5,07.

Der rohe Bromkörper ist für die Weiterverarbeitung rein genug.

4,4'-Dimethyl-3,3'-dipropyl-5,5'-dicarbäthoxypyrromethan.

213 g roher Bromkörper werden 3—4 Stunden in 750 ccm Methylalkohol mit 5—10 Tropfen Formalin unter Rückfluß gekocht. Zumeist kristallisiert beim Erkalten ein Teil des Methans aus. Zur quantitativen Gewinnung setzt man in der Hitze bis zur Trübung Wasser zu und läßt abkühlen. In diesem Fall bildet das Produkt gewöhnlich einen zähen Klumpen, der ohne weiteres verseift werden kann. Ausbeute 140 g. Aus Alkohol umkrystallisiert ist der Schmelzpunkt 166°.

4,929 mg Subst.: 3,695 mg H_2O, 12,350 mg CO_2.

$C_{23}H_{34}N_2O_4$ Ber. C 68,56, H 8,43 Gef. C 68,39, H 8,39.

Digitized by Google

3,3'-Dipropyl-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarboxypyrromethan (X).

Das oben erhaltene Methan wird in alkoholischer Lösung mit 3 Mol Natronlauge in der Siedehitze verseift. Wenn eine Probe mit Wasser verdünnt keinen Niederschlag mehr gibt, wird der Alkohol vertrieben und mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird bei 0° vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die reinweiße Methandicarbonsäure quantitativ ausgefallen ist. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Tonteller gepreßt. Der sehr empfindliche Körper läßt sich nicht umkrystallisieren.

Die auf Ton getrocknete Substanz wird im Vakuum bei 40—50° völlig getrocknet. Ausbeute aus 140 g = 80 g. Die trockene Rohsubstanz zersetzt sich schon um 140°.

Spaltung der Dicarbonsäure mit Eisessig. 3,5 g Säure werden in 120 ccm Eisessig 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das porphyrinhaltige Reaktionsgemisch wird filtriert und dann der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Dabei krystallisierten 400 mg Porphyrin aus, welche abgesaugt wurden. Die Mutterlauge wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf die Pyrrolbasen abgetrieben. Das wäßrige Destillat wird ausgeäthert. Der Äther getrocknet und dann abgedampft. Der ölige Rückstand gibt starke blauviolette Ehrlich-Reaktion und einen blauen Azofarbstoff. 2-Methyl-4-propylpyrrol gibt dieselben Reaktionen. Es muß sich ja bei der Spaltung gebildet haben.

Im Kühler schieden sich bei der Wasserdampfdestillation in einer Menge von 200 mg *weiße Krystalle*[1]) ab. Diese werden abfiltriert. Nach der Sublimation im Vakuum bei 80° schmolzen sie bei 121—122°.

4,224 mg Subst.: 11,415 mg CO_2, 3,555 mg H_2O. — 3,495 mg Subst.: 0,235 ccm N (20°, 721 mm).

Gef. C 73,72 H 9,45 N 7,43.

5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-dipropyl-pyrromethenbromhydrat.

2 g völlig trockene Methandicarbonsäure werden in 4 ccm Ameisensäure suspendiert und in drei Portionen mit 1,2 ccm einer Lösung von 58 g Brom in 100 ccm Eisessig versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde werden die Krystalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 1,8—2 g.

Umkrystallisiert wird aus Ameisensäure, der eine Spur Bromwasserstofflösung zugefügt ist. Die schwarzvioletten, kleinen, prismatischen Krystalle lassen bis 270° keine Zersetzung erkennen.

5,490 mg Subst.: 8,300 mg CO_2, 2,375 mg H_2O. — 2,970 mg Subst.: 0,149 ccm N (16°, 718 mm). — 6,195 mg Subst.: 7,030 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$ (495)	Ber.	C 41,21	H 4,69	N 5,66	Br 48,44
	Gef.	„ 41,23	„ 4,84	„ 5,60	„ 48,29.

[1]) Vgl. A. **452**, 287 (1927); **459**, 92 (1927).

Digitized by Google

Freie Base. Das Bromhydrat wird in wenig Alkohol suspendiert und dann etwas Ammoniaklösung zugegeben. Der sich bildende ockerbraune krystalline Niederschlag der freien Base wird abgesaugt und aus Alkohol–Eisessigester umkrystallisiert. Die schönen orangebraunen Nadeln schmelzen bei 146°.

2,335 mg Subst.: 0,147 ccm N (16°, 719 mm). — 8,454 mg Subst.: 7,55 mg AgBr.

$C_{17}H_{22}N_2Br_2$ (414) Ber. N 6,77 Br 38,59 Gef. N 7,00 Br 38,10.

Beim Umkrystallisieren verliert der Körper offenbar etwas Brom.

Pikrat: Die freie Base wird in Äther gelöst und mit feuchtätherischer Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Alsbald scheiden sich schöne orangefarbene Prismen ab. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt unter Zersetzung 181°.

5,5',4,4'-Tetramethyl-3,3'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

11 g 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol werden in 35 ccm Ameisensäure gelöst und unter Zusatz von 3 ccm einer 48-proc. Bromwasserstofflösung 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten im Abzug scheidet sich das Methen in rautenförmigen, viereckigen Blättchen von roter Farbe aus. Wiederholtes Einengen der Mutterlauge ergab eine Gesamtausbeute von 12,5 g. Zur Analyse wurde aus Ameisensäure umkrystallisiert. Schmelzp. 184°.

4,636 mg Subst.: 10,610 mg CO_2, 3,350 mg H_2O. — 3,235 mg Subst.: 0,225 ccm (17°, 722 mm). — 4,680 mg Subst.: 2,370 mg AgBr.

$C_{19}H_{29}N_2Br$ (365,1) Ber. C 62,44 H 8,01 N 7,67 Br 21,88
Gef. „ 62,40 „ 8,08 „ 7,78 „ 21,55.

Pikrat. Man versetzt die heiße alkoholische Lösung des Bromhydrates mit Ammoniaklösung bis gerade Trübung beginnt. Nach dem Abkühlen nimmt man die Öltropfen in Äther auf, wäscht diesen einige Male mit Wasser, filtriert und gibt dann feuchtätherische Pikrinsäurelösung hinzu. Nach geraumer Zeit krystallisieren herrlich blaugrün schillernde Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Alkohol zersetzen sich diese bei 179—180° unter Sintern.

4,007 mg Subst.: 8,600 mg CO_2, 2,220 mg H_2O.

$C_{25}H_{31}O_7N_5$ (513,3) Ber. C 58,45 H 6,09 Gef. C 58,52 H 6,20.

5,5'-Dibrommethyl-4,4'-dimethyl-3,3'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

Im 50 ccm-Becherglas werden in 5 ccm Eisessig 0,5 g Methenbromhydrat heiß gelöst. Alsdann läßt man 1,1 ccm

Digitized by Google

einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eissig zufließen und hält dann unter Reiben mit dem Glasstab 2 Minuten bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Zu langes Erhitzen bedingt Schmierenbildung und geringe Ausbeute. Hat man das Erwärmen gerade recht getroffen, so beträgt nach Zugabe einiger Tropfen Wasser die Ausbeute bis 0,3 g. Nach 2 stündigem Stehen wird abgesaugt und die Krystalle mit Petroläther gewaschen. Die roten Nadelbüschel besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt. Umkrystallisiert aus Eisessig.

4,838 mg Subst. (bei 80° getr.): 7,830 mg CO_2, 2,570 mg H_2O. — 2,455 mg Subst.: 0,118 ccm N (20°, 722 mm). — 6,457 mg Subst.: 6,760 mg AgBr.

$C_{19}H_{27}N_2Br_3$ (522,9)	Ber.	C 43,60	H 5,21	N 5,35	Br 45,84
	Gef.	„ 44,16	„ 5,24	„ 5,32	„ 44,16.

Der Körper verliert beim Umkrystallisieren offenbar etwas Brom. An Stelle einer freien Base erhält man dunkle Harze.

Tetramethyl-tetrapropylporphin VII.

a) 6,5 g trockenes 4,4'-Dimethyl-3,3'-dipropyl-5,5'-dicarboxy-pyrromethan werden in 50 ccm Ameisensäure suspendiert und bei 30—40° unter Durchleiten von Luft 8—10 Tage stehengelassen. Die verflüchtigte Ameisensäure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Unter CO_2-Entwicklung tritt schon nach einigen Tagen — nach Dunkelfärbung — das saure Porphyrinspektrum auf. Das Reaktionsgemisch wird zuletzt nahezu eingedampft, dann mit 25 ccm konz. HCl versetzt und das Chlorhydrat des Porphyrins in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird zur Entfernung eines großes Anteils von Nebenprodukten oftmals mit 25-proc. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Sodalösung nachgeschüttelt, ferner mit Wasser und dann filtriert. Alsdann wird das Chloroform zum größten Teil verdunstet. Es folgt nun Zusatz von heißem Methylalkohol, worauf beim Erkalten das Porphyrin auskrystallisiert. Nun muß zur Entfernung von noch massenhaft vorhandenen Verunreinigungen öfters aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schließlich wird noch mehrmals aus der Hülse mit Methylalkohol und darauffolgend mit Chloroform extrahiert. Zu-

Digitized by Google

letzt erhält man dann das Porphyrin in schönen glänzenden Krystallen. Ausbeute 600 mg.

Zur Analyse wird nochmals aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 330°. Über P_2O_5 und Ätznatron i. V. bei 150° zur Konstanz getrocknet.

4,930 mg Subst.: 14,680 mg CO_2, 3,740 mg H_2O. — 3,460 mg Subst.: 0,335 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{36}H_{46}N_4$ (534,4)	Ber.	C 80,84	H 8,68	N 10,49
	Gef.	„ 81,21	„ 8,49	„ 10,80.

b) Äquimolekulare Mengen 5,5'-Brommethyl-4,4'-dimethyl-3,3'-dipropylpyrromethenbromhydrat und 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-dipropylpyrromethenbromhydrat werden mit der doppelten Gewichtsmenge einer Mischung von 8 Gewichtsteilen Bernsteinsäure und 2 Gewichtsteilen Weinsäure innig verrieben und in Portionen von 0,5 g Gemisch im zugeschmolzenen Rohr 15 Minuten im Ölbad auf 190° erhitzt. Die Aufarbeitung ist wie bei Tetramethyl-tetrapropylporphyrin IX (vgl. S. 28). Aus 4,8 g Methengemisch wurden 1,2 g Porphyrin = 41 Proc. d. Th. gewonnen. Nach Umkrystallisation aus Pyridin schmelzen die schwarzvioletten Krystalle unter Zersetzung bei 330°. Über P_2O_5 und Ätznatron im Vakuum bei 110° getrocknet.

4,816 mg Subst.: 14,335 mg CO_2, 3,675 mg H_2O. — 3,050 mg Subst.: 0,289 ccm N (19°, 717 mm).

Ber.	C 80,84	H 8,68	N 10,49
Gef.	„ 81,18	„ 8,54	„ 10,45.

Hämin. Gewinnung analog S. 30. Die mikroskopischen glänzenden Nadeln zersetzen sich bei korr. 336—339° unter Sintern. T. T. 120°.[1])

4,927 mg Subst.: 12,520 mg CO_2, 3,225 mg H_2O, 0,644 mg Fe_2O_3. — 3,817 mg Subst.: 0,316 ccm N (18°, 723 mm). — 7,305 mg Subst.: 1,635 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4ClFe$ (623,7)

Ber.	C 69,26	H 7,12	Fe 8,95	N 8,97	Cl 5,68
Gef.	„ 69,30	„ 7,32	„ 9,14	„ 9,24	„ 5,54.

Kupferkomplexsalz. Gewinnung analog S. 30. Die schön kupferroten Nadeln schmelzen bis 310° nicht und sintern dann langsam unter Zersetzung.

4,125 mg Subst.: 10,970 mg CO_2, 2,730 mg H_2O, 0,529 mg CuO. — 4,500 mg Subst.: 0,387 ccm N (17°, 712 mm).

[1]) T. T. = Trockentemperatur.

Digitized by Google

$C_{36}H_{44}N_4Cu$ (596)	Ber.	C 72,54	H 7,40	Cu 10,67	N 9,40
	Gef.	„ 72,54	„ 7,41	„ 10,24	„ 9,48.

Zinkkomplexsalz. Das Porphyrin wird in Eisessig mit überschüssiger Zinkacetatlösung (ZnO + Eisessig) so lange unter Rückfluß gekocht, bis nur noch Komplexsalzspektrum vorhanden ist. Alsdann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab, verdünnt mit Wasser und filtriert das Rohprodukt ab. Aus Benzol umkrystallisiert schmelzen die weinroten Nadeln bis 340° nicht.

4,335 mg Subst.: 0,353 ccm N (18°, 722 mm).
$C_{36}H_{44}N_4Zn$ (597,7) Ber. N 9,35 Gef. N 9,08.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

15 g Propylpyrrol werden in 30 ccm Ameisensäure unter Zusatz von genügend Bromwasserstoffsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt und am Abzug erkalten lassen. Es scheiden sich schöne rote Nadelbüschel ab, die das Methen als bromwasserstoffsaures Salz darstellen. Schmelzp. 208°. Ausbeute 25 g.

2,765 mg Subst.: 0,2028 ccm N (17°, 714 mm).
$C_{19}H_{29}N_2Br$ Ber. N 7,67 Gef. N 8,17.

Die freie Base fällt aus Alkohol mit Ammoniak in glänzenden gelben Blättchen aus. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 95°.

3,360 mg Subst.: 0,3057 ccm N (20°, 724 mm).
$C_{19}H_{28}N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 10,11.

5,5'-Brommethyl-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropyl-pyrromethenbromhydrat.

1 g des vorausgehenden Methens wird in 2 ccm Eisessig im 50 ccm-Becherglas aufgeschlämmt und mit 1,7 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt und $1^1/_2$ Stunden ins siedende Wasserbad gestellt. Nach dem Erkalten werden die roten Krystalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus viel Eisessig umkrystallisiert zersetzt sich der Bromkörper erst über 200°. Ausbeute aus 13 g = 12 g.

0,176 g Subst.: 0,190 g AgBr.
$C_{19}H_{27}N_2Br_3$ Ber. Br 45,89 Gef. Br 46,00.

Tetramethyl-tetrapropylporphin IX.

a) Äquimolekulare Mengen 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-dipropyl-pyrromethenbromhydrat (595 Gewichtsteile) und 5,5'-Dibrommethyl-3,3'-dimethyl-4,4'-dipropyl-pyrromethenbromhydrat (623 Gewichtsteile) werden mit der doppelten

Digitized by Google

Gewichtsmenge eines Gemisches von 9 Gewichtsteilen Bernsteinsäure und 1 Gewichtsteil Weinsäure innig verrieben und im zugeschmolzenen Glasrohr in Portionen von 0,5 g Gemisch 15 Minuten im Ölbad auf 190° erhitzt. Die Schmelze wird zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt, dann auf der Nutsche mit heißem Wasser so lange übergossen, bis das Waschwasser farblos durchläuft. Der kohlig durchsetzte Rückstand wird aus der Hülse mit Methylalkohol extrahiert bis die zurückfallenden Tropfen nur noch schwach rosa angefärbt erscheinen. Im methylalkoholischen Extrakt scheidet sich eine geringe Menge Porphyrin aus. Sie wird nach dem Erkalten abfiltriert und dem noch vorhandenen Hülsenrückstand zugesetzt. Nun wird mit Chloroform das gesamte Porphyrin entzogen. Die Chloroformlösung wird auf ein möglichst geringes Volumen eingeengt und mit der 5—10fachen Menge heißen Methylalkohols versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Porphyrin aus; es wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen. Rohausbeute 47 Proc. der Theorie.

Umkrystallisiert aus Pyridin, schmilzt das reine Produkt bei 218°. Über P_2O_5 und Ätzkali i. V. bei 120° gewichtskonstant getrocknet.

5,823 mg Subst.: 17,190 mg CO_2, 4,430 mg H_2O. — 3,430 mg Subst.: 0,258 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{36}H_{46}N_4$ (534,4)	Ber. C 80,84	H 8,67	N 10,49
	Gef. „ 80,51	„ 8,51	„ 10,61.

Eine Halogenbestimmung war negativ.

b) Ein äquimolekulares Methengemisch von 2,5 g wurde in einem Gemisch von 38 ccm Bromwasserstoff–Eisessig und 38 ccm Eisessig gleichmäßig verrührt. Je 15 ccm dieser Mischung wurden im Bombenrohr 4 Stunden auf 170—175° erhitzt. Die vereinigten Reaktionslösungen werden alsdann mit so viel 10-proc. Natronlauge versetzt, daß gerade alles Porphyrin ausflockt und eine grün fluoreszierende, noch essigsaure Lösung der Methene bleibt. Man filtriert ab und extrahiert den getrockneten Porphyrinschlamm mit Methylalkohol. Eine geringe Menge im Methylalkohol gelöstes Porphyrin wurde nach Zugabe von viel Äther mit 10-proc. Salzsäure entzogen. Aus der Salzsäure

Digitized by Google

wird in Chloroform geschüttelt. Die Lösung mit Sodalösung und dann mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, filtriert und nun die Chloroformlösung zur Extraktion des in der Hülse ungelöst verbliebenen Porphyrins benutzt. Schließlich wird auf kleines Volumen eingeengt und mit der 5—10 fachen Menge heißen Methylalkohols versetzt. Beim Abkühlen krystallisiert alles Porphyrin aus. Umkrystallisiert aus Pyridin. Schmelzp. 218°. Ausbeute 250 mg = 17,5 Proc. der Theorie.

4,295 mg Subst.: 0,401 ccm N (18°, 717 mm).

Gef. N 10,36.

Hämin. Reines Porphyrin wird in heißem Eisessig gelöst. Dazu gibt man genügend heiße NaCl-haltige Ferroacetatlösung. Nach kurzem Aufsieden krystallisiert das Hämin aus. Umkrystallisiert aus Chloroform–Eisessig. Schwarzviolette mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt 276°. Über P_2O_5 und Ätzkali i. V. bei 120° getrocknet.

5,390 mg Subst.: 13,690 mg CO_2, 3,490 mg H_2O. — 3,932 mg Subst.: 0,309 ccm N (19°, 717 mm). — 4,641 mg Subst.: 0,950 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4ClFe$ (623,7)

Ber.	C 69,26	H 7,12	Fe 8,95	N 8,97	Cl 5,68
Gef.	„ 69,27	„ 7,24	gesprüht	„ 8,67	„ 5,06.

Kupferkomplexsalz. Zur heißen Lösung von reinem Porphyrin in Eisessig gibt man genügend heiße Kupferacetatlösung und kocht kurz auf. Das Cu-Komplexsalz fällt alsbald in feinen roten Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Chloroform–Eisessig. Schmelzp. 255°. Im Vakuum bei 120° getrocknet.

5,250 mg Subst.: 13,915 mg CO_2, 3,425 mg H_2O, 0,687 mg CuO. — 3,641 mg Subst.: 0,317 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{36}H_{44}N_4Cu$ (596)	Ber.	C 72,44	H 7,40	Cu 10,65	N 9,40
	Gef.	„ 72,29	„ 7,30	„ 10,46	„ 9,54.

Silberkomplexsalz. Reines Porphyrin wird in wenig Pyridin gelöst und mit einer konz. Lösung von überschüssigem Silberacetat in Pyridin so lange unter Rückfluß gekocht, bis das Porphyrinspektrum verschwunden ist. Alsdann wird filtriert und fast zur Trockne eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert das Komplexsalz aus. Man verdünnt mit viel heißem Wasser, filtriert und wäscht die Substanz öfter mit heißem Wasser nach. Aus wenig Benzol umkrystallisiert, besitzen die rotbraunen Nadeln einen Schmelzpunkt von korr. 267°. Im Vakuum bei 120° getrocknet.

4,115 mg Subst.: 10,230 mg CO_2, 2,310 mg H_2O, 0,69 mg Ag. — 3,640 mg Subst.: 0,296 ccm N (17°, 719 mm).

Digitized by Google

$C_{36}H_{44}N_4Ag$ (640,2)	Ber. C 67,54	H 6,94	Ag 16,85	N 8,75
	Gef. „ 67,80	„ 6,28	„ 16,77	„ 9,05.

Spektrum in Chloroform, Blende 0,4: I. 561,76, II. 528,59, E.-A. ab 433.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Darstellung von Butyrylessigester.

Zu einer Suspension von Natriumacetessigester — aus 48 g Natriumdraht in 1200 ccm absolutem Äther und 260 g Acetessigester[1]) — läßt man die berechnete Menge Butyrylchlorid[2]) wie Bouveault und Bongert angeben, zutropfen. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches versetzt man mit $^3/_4$ Liter Wasser, schüttelt im Scheidetrichter kräftig durch, trennt und wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von HCl einmal mit 150 ccm Wasser nach. Jetzt wird der Äther auf dem Wasserbad bei 40—50° verjagt, was nicht bis auf den letzten Rest durchgeführt wird, um ein stärkeres Erhitzen des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Die nun folgende Spaltung mit Ammoniak wurde nicht mit Ammoniakgas[3]) durchgeführt, sondern mit wäßrigem Ammoniak.

Die rückständige Flüssigkeit wird mit etwa 400 ccm 10-proc. Ammoniaklösung versetzt. Nach dem Durchschütteln erwärmt sich das Gemenge und ein gelbes Öl scheidet sich aus. Im Scheidetrichter mischt man noch öfter kräftig durch und setzt nach etwa 20 Minuten zur Vervollständigung der Reaktion $^1/_4$ Stunde auf das Wasserbad bei 35—40°. Die ätherische Lösung der Ester wird nun mit Wasser und 10-proc. Salzsäure ausgewaschen, der Äther zum großen Teil abdestilliert und die eingeengte ätherische Lösung einige Male mit Bisulfit ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann im Vakuum fraktioniert destilliert, reiner Butyrylessigester geht bei 15 mm bei 94—96° über. Ausbeute 90—95 g.[4])

$Siedep._{10}$ 84—88°; $Siedep._{15}$ 94—96°; $Siedep._{20}$ 101°; $Siedep._{22}$ 104°.

Die Reinheit des so erhaltenen Esters bestätigt die folgende Analyse:

6,805 mg Subst.: 15,120 mg CO_2, 5,390 mg H_2O.

Ber. C 60,75 H 8,75 Gef. C 60,60 H 8,86.

---

[1]) Darstellung: Bouveault u. Bongert, Bl. III/27, 1038.

[2]) Darstellung: Linnemann, A. 161, 179 (1872); Michael, B. 34, 4051 (1901).

[3]) Bouveault u. Bongert, Bl. III/27, 1088ff.

[4]) Eine ausführlichere Vorschrift vgl. W. Nüssler, Dissertation, Technische Hochschule München, 1931.

Digitized by Google

und die Molekularrefraktion:

$n_D^{15,2^0} = 1{,}4300$; D_4 bei $15{,}65^0 = 0{,}9862$; Mol.-Gew. = 158.

Für 100 Proc. Enol	Ber.	41,85
„ 100 „ Keton	„	40,81
	Gef.	41,38.

Das Keto-Enol-Gleichgewicht im flüssigen Butyrylessigester.

0,2 bis 0,7 g Ester werden in 50 ccm des auf -9^0 bis -7^0 gekühlten Mittels gelöst und sofort mit Brom — in dem gleichen Mittel gelöst — titriert.[1])

Lösungsmittel	Ester in g	Titer		% Enol	Mittel
Absol. Methylalkohol	0,4579	7,60		12,43	
desgl.	0,6123	10,00		12,25	12,51
desgl.	0,2020	3,40		12,60	
desgl.	0,5295	8,90		12,78	
Absol. Äthylalkohol	0,5298	9,20		13,05	
desgl.	0,4884	8,80		13,47	
desgl.	0,3810	6,75		13,26	13,19
desgl.	0,4485	8,00		13,37	
desgl.	0,6658	11,50		12,95	
desgl.	0,6680	11,55	(f = 0,0948)	12,95	
Isobutylalkohol . . .	0,3690	6,35		13,19	13,06
desgl. . . .	0,6733	11,60		12,93	
Amylalkohol	0,5883	10,30		13,12	13,12
Chloroform (− 15°) .	0,4833	8,30		12,83	13,15
desgl. .	0,3202	5,80		13,45	
H_2O (mit 8 Proc. Bromüberschuß)	0,4101	7,00		12,80	12,80

Gesamtmittel: 12,95 %

Das Keto-Enol-Gleichgewicht von Butyrylessigester in Lösung.

Zur Einstellung des Gleichgewichtes blieb die Lösung 20—24 Stunden bei 17—19° sich selbst überlassen.

---

[1]) K. H. Meyer, A. 380, 212 (1911).

Digitized by Google

Lösungsmittel	Ester in g	Titer		% Enol	Mittel
Methylalkohol . .	0,4574	4,90		25,38	25,43
desgl. . .	0,2984	3,20		25,48	
Äthylalkohol . .	0,3848	7,30		44,90	44,95
desgl. . .	0,5577	10,75		45,00	
Isobutylalkohol .	0,4792	11,20	(f = 0,0948)	52,65	52,62
desgl. .	0,4912	11,45		52,60	
96-proc. Alkohol .	0,5836	9,80		39,85	40,67
desgl. .	0,4688	7,45		41,50	
Äther	0,8310	24,25		68,90	
desgl.	0,3694	11,00		70,50	76,03
desgl.	0,2918	9,15		78,70	
Essigester . . .	0,4654	8,00		40,60	40,80
desgl. . . .	0,3300	6,90		40,95	
Eisessig	0,4444	0,90		1,51	1,41
desgl.	0,3300	0,55		1,31	
Aceton	0,3930	5,00		9,37	9,00
desgl.	0,4044	5,50	(f = 1)	8,64	
Chloroform[1]) . .	0,3600	5,05		10,52	10,52
desgl. . .	0,4044	5,65		10,52	
Benzol	0,3776	8,70		17,25	16,90
desgl.	0,5170	11,50		16,65	
Toluol	0,3745	10,00		19,90	20,00
desgl.	0,5436	14,55		20,10	

Das Keto-Enol-Gleichgewicht im frisch destillierten Butyrylessigester.

Alkohol	0,5690	11,95	(f = 0,0948)	15,81	15,43
desgl.	0,6930	13,90		15,05	

Die Bestimmung wurde ungefähr $^3/_4$ Stunden nach der Destillation ausgeführt.

2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

180 g Butyrylessigester werden in 850 ccm Eisessig gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung läßt man bei einer Temperatur von $+5^0$ bis $+10^0$ sehr langsam eine konz. Lösung von 80,4 g Natriumnitrit in Wasser zutropfen. Bei

[1]) Die Titration in Chloroformlösung verlangt nach der Umsetzung mit KJ den Zusatz von etwa 70 ccm Alkohol. Die Werte sind dann äußerst scharf zu bestimmen.

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur läßt man über Nacht stehen und gibt anderen Tags 147,6 g Acetessigester zu. Alsdann trägt man allmählich 150 g Zinkstaub in sehr kleinen Portionen ein, wobei die Temperatur 70—80° nicht übersteigen soll. Zur völligen Lösung des Zinkstaubes setzt man dann noch längere Zeit auf ein siedendes Wasserbad und gießt hiernach durch ein feinmaschiges Sieb, welches ungelösten Schlamm abzuhalten hat, in 5 Liter eiskaltes Wasser. Zumeist fällt das Pyrrol ölig aus, wird aber bald fest und kann dann abfiltriert werden. Ausbeute 160—180 g. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser schmelzen die derben Nadeln bei 102°.

4,877 mg Subst.: 11,300 mg CO_2, 3,560 mg H_2O. — 3,380 mg Subst.: 0,158 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{14}H_{21}O_4N$ (267,1)	Ber.	C 62,92	H 7,90	N 5,24
	Gef.	„ 63,22	„ 8,09	„ 5,15.

2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäurepyrrol.

60 g trockenes und pulverisiertes Pyrrol werden unter Rühren mit einem Thermometer so rasch in 120 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, daß die Temperatur 40° nicht überschreitet. Dann hält man 20 Minuten auf 40° und gießt unter Rühren die ölige Flüssigkeit in dünnem Strahl auf 1 kg fein zerstoßenes Eis. Die amorph ausfallende Säure wird abgesaugt, gewaschen, mit 1 Liter Wasser angerührt und unter Turbinieren mit so viel etwa 8-proc. Natronlauge versetzt, daß alkalische Reaktion bestehen bleibt. Die ungelösten Verunreinigungen werden abfiltriert und aus dem Filtrat die freie Säure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Sie wird über Nacht auf Ton gestrichen und dann auf dem Wasserbad völlig getrocknet. Ausbeute 40 g. Durch Umkrystallisation aus heißem Methylalkohol erhält man die reine Säure in weißen glänzenden Prismen. Schmelzp. 217° korr. unter CO_2-Entwicklung.

4,510 mg Subst.: 9,955 mg CO_2, 2,725 mg H_2O. — 2,665 mg Subst.: 0,147 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{12}H_{17}O_4N$ (239,1)	Ber.	C 60,23	H 7,11	N 5,85
	Gef.	„ 60,20	„ 7,11	„ 6,06

2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

Die staubtrockene Säure wird mit dem gleichen Volumen Quarzsand vermischt und in einer Menge von je 4—6 g in einem Schwertkolben (150—152 ccm) mit freier Flamme

Digitized by Google

vorsichtig erhitzt. Unter CO_2-Entwicklung sintert die Masse und dann geht bei 250—270° das Pyrrol über. Die flüssige Schmelze erstarrt in großen, mehr oder weniger öldurchtränkten Nadelbüscheln. Rohausbeute 2—3 g. Aus Alkohol weiße, derbe Krystalle. Schmelzp. 80°.

3,498 mg Subst.: 8,69 mg CO_2, 2,77 mg H_2O. — 3,429 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N$ (195,1)	Ber.	C 67,66	H 8,76	N 7,18
	Gef.	„ 67,75	„ 8,86	„ 7,29.

2-Methyl-3-formyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

50 g reines Pyrrol werden in einem Gemisch von 90 ccm absolutem Äther und 60 ccm Chloroform gelöst. Dazu gibt man in einer starken Kältemischung 50 ccm wasserfreie Blausäure und leitet dann in mäßigem Strome HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen bleibt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Dann dunstet man im Exsiccatorvakuum zur Trockne. Nun wird mit Eiswasser alles Imin rasch gelöst, die Lösung filtriert und der Rückstand wiederholt in gleicher Weise behandelt, bis die restlich verbleibende Harzmasse ihre Menge nicht mehr ändert. Aus den vereinigten Filtraten fällt schon in der Kälte alsbald der Aldehyd. Zur Vervollständigung der Hydrolyse setzt man aufs Wasserbad und erwärmt gegen 60—80°. Ein vorsichtiger Zusatz von Ammoniaklösung beschleunigt den Vorgang. Das krystalline Produkt wird abgesaugt und über Ätznatron und P_2O_5 im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet werden. Ausbeute 51 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 60—100° sublimiert. Die weißen langen Nadeln schmelzen bei 117°.

4,509 mg Subst.: 10,645 mg CO_2, 3,005 mg H_2O. — 3,295 mg Subst.: 0,194 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N$ (223,1)	Ber.	C 64,54	H 7,66	N 6,28
	Gef.	„ 64,39	„ 7,46	„ 6,53.

2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol.

In 600 ccm absolutem Alkohol werden 43 g Natrium gelöst. Zur heißen Alkoholatlösung rührt man im Auto-

Digitized by Google

klaven 100 g trockenen Aldehyd und gibt dann 54 ccm etwa 70-proc. Hydrazinhydrat zu. Man erhitzt 12 Stunden auf 160—170° und verdünnt nach dem Erkalten das erhaltene Reaktionsgemisch mit 600 ccm Wasser. Der Alkohol wird soweit als möglich abdestilliert und hernach das Pyrrol mit Wasserdampf übergetrieben. Nach einer 5 bis 6 stündigen Wasserdampfdestillation wird das gesamte gelbliche Öl in Äther aufgenommen, dieser mit Na_2SO_4 getrocknet. Hiernach wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand rektifiziert. Im Vakuum bei 14 mm siedet die Hauptmenge zwischen 96—98°. Vor- und Nachlauf nochmals destilliert verbessert die Ausbeute etwas. Sie beträgt 45—50 g, das sind etwa 70 Proc. der Theorie.

0,1971 g Subst.: 0,5696 g CO_2, 0,1965 g H_2O.

$C_9H_{15}N$ (137,1) Ber. C 78,77 H 11,01 Gef. C 78,81 H 11,15.

Pikrat. Zur ätherischen Pyrrollösung gibt man überschüssige feucht-ätherische Pikrinsäurelösung. Sofort fällt das hellgelbe Pikrat aus. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 127°.

5,400 mg Subst.: 9,700 mg CO_2, 2,380 mg H_2O. — 2,816 mg Subst.: 0,398 ccm N (22°, 720 mm).

$C_{15}H_{18}O_7N_4$ (366,2) Ber. C 49,15 H 4,96 N 15,29
Gef. „ 48,99 „ 4,93 „ 15,18.

5,5',4,3'-Tetramethyl-3,4'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

18 g 2,4-Dimethyl-3-propyl-5-formylpyrrol und 15,3 g 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol werden mit 2 g Alkohol verrührt und dann gibt man 2 ccm 48-proc. HBr-Lösung hinzu. Das Methen krystallisiert beim Reiben sofort. Ausbeute 40 g.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper gelbbraune, grünlich schillernde Nadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Um 177° beginnt das Produkt zu sintern und bei 182° zersetzt es sich.

4,795 mg Subst.: 10,990 mg CO_2, 3,365 mg H_2O. — 3,305 mg Subst.: 0,225 ccm N (20°, 722 mm). — 5,854 mg Subst.: 3,050 mg AgBr.

$C_{19}H_{29}N_2Br$ (365,1) Ber. C 62,44 H 8,01 N 7,67 Br 21,88
Gef. „ 62,51 „ 7,85 „ 7,54 „ 21,81.

Pikrat. Die Darstellung ist analog der auf S. 25 angegebenen. Das prächtig orangegelbe Pikrat wird aus wenig Essigester unter Zugabe von Äther umkrystallisiert. Die Nadeln zersetzen sich unter Sintern bei 162°.

Digitized by Google

3,640 mg Subst.: 0,461 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{25}H_{31}O_7N_5$ (513,3) Ber. N 13,64 Gef. N 13,94.

Perbromid. 1 g Bromhydrat wird in 1—1,5 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 2,2 ccm einer Lösung versetzt, welche 5 g Brom in 10 ccm Eisessig enthält. Es krystallisiert nach vorübergehender Lösung ein hellroter Körper aus, der bei Luftzutritt nach dem Waschen mit Äther oder Petroläther eine dunkelweinrote Farbe annimmt. Der Körper läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren. Zur Analyse wurde deshalb reinstes Ausgangsmaterial bromiert und das erhaltene Produkt mit reinem Äther gewaschen. Diese Substanz schmolz dann bei 100°. Unter gewöhnlichem Druck über P_2O_5 und Ätzkali bei Zimmertemperatur getrocknet.

5,170 mg Subst.: 8,375 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 3,549 mg Subst.: 0,184 ccm N (22°, 721 mm). — 9,450 mg Subst.: 9,89 mg AgBr.

$C_{19}H_{29}N_2Br_3$ (524,9)	Ber.	C 43,44	H 5,57	N 5,34	Br 45,65
	Gef.	„ 44,18	„ 5,63	„ 5,68	„ 44,54.

Der Körper verliert sehr leicht HBr. Das macht sich besonders beim Trocknen im Vakuum bemerkbar.

Kocht man das Perbromid im Wasserbad 10 Minuten in Eisessig mit überschüssigem Brom, dann krystallisiert aus der Lösung der folgende beständige Körper aus.

5,5'-Dibrommethyl-3',4-dimethyl-3,4'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

1 g Methenbromhydrat wird mit 1,5 ccm Eisessig gut verrührt und mit 2,2 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Dabei rührt man und stellt dann ohne zu reiben 2—3 Minuten in ein Wasserbad von 80—90°. Hernach gibt man 5 Tropfen Wasser zu und saugt nach $^1/_2$ Stunde die rotbraunen Blättchen ab, wäscht sie mit Petroläther oder Äther. Ausbeute 0,5—0,8 g. Bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur über P_2O_5 und Ätzkali getrocknet.

5,200 mg Subst.: 8,49 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 5,745 mg Subst.: 6,00 mg AgBr.

$C_{19}H_{27}N_2Br_3$ (522,9)	Ber.	C 43,60	H 5,21	N 5,35	Br 45,84
	Gef.	„ 44,53	„ 5,36	—	„ 44,45.

Krystallisiert man aus viel Eisessig um, so wird die Ausbildung der Krystalle verschlechtert. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt.

4,434 mg Subst.: 7,165 mg CO_2, 2,070 mg H_2O. — 3,020 mg Subst.: 0,145 ccm N (17°, 723 mm). — 4,645 mg Subst.: 4,790 mg AgBr.

Gef. C 44,07 H 5,22 N 5,71 Br 43,88.

Digitized by Google

Der Körper verliert beim Umkrystallisieren etwas Brom. Er gibt keine freie Base, sondern ebenfalls nur dunkle Harze.

2,3-Dimethyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

Zu einer Grignard-Lösung aus 16 g Magnesium, 150 ccm absolutem Äther, 60 g Bromäthyl in 100 ccm absolutem Äther läßt man langsam 30 g 2,3-Dimethyl-4-propylpyrrol in 180 ccm absolutem Äther unter ständigem Umschütteln zufließen. Nach 2stündigem Kochen gibt man unter Eiskühlung allmählich 45 g Chlorkohlensäureester mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt hinzu. Man kocht dann abermals 5 Stunden und zersetzt darauf mit einer konz. wäßrigen Ammoniumchloridlösung. Die Ätherschicht wird abgetrennt, zuerst mit Ammoniumchloridlösung, dann mit Wasser gut ausgeschüttelt. Man trocknet den Äther mit Natriumsulfat und filtriert dann die Lösung in eine Porzellanschale. Nach Verdunstung des Lösungsmittels (Abzug) krystallisiert das carbäthoxylierte Pyrrol aus. Es wird aus Alkohol—Wasser umkrystallisiert. Gesamtausbeute 33 g. Nochmals umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 102°.

5,268 mg Subst.: 13,265 mg CO_2, 4,270 mg H_2O. — 4,110 mg Subst.: 0,249 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N$ (209,2)	Ber.	C 68,88	H 9,15	N 6,70
	Gef.	„ 68,67	„ 9,07	„ 6,71.

2-Brommethyl-3-methyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

5 g reines carbäthoxyliertes Pyrrol werden im 50 ccm-Becherglas bei 35—40° allmählich mit 9,5 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Durch zeitweises Eintauchen in kaltes Wasser hält man die Temperatur stets bei 40°. Zunächst erfolgt vollkommene Lösung, dann erstarrt nach einiger Zeit (Impfen) das Ganze zu einem festen Krystallbrei. Nach 2—3 Stunden wird scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute aus 21 g = 26 g.

Das Rohprodukt läßt sich ohne weitere Reinigung verkochen. Zur Analyse wird es mit trocknem Benzol rasch erwärmt. Dabei ist eine spontane Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten. Bei raschem

Digitized by Google

Abkühlen krystallisiert der freie Bromkörper in feinen verfilzten Nadeln. Schmelzp. 156°. Zur Analyse wird noch ein zweites Mal in der gleichen Weise aus Benzol umkrystallisiert. I. V. bei 100° getrocknet.

4,543 mg Subst.: 8,350 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 4,095 mg Subst: 0,176 ccm N (17°, 716 mm). — 8,295 mg Subst.: 5,380 mg AgBr.

$C_{12}H_{18}O_2NBr$ (288,1)	Ber.	C 49,99	H 6,30	N 4,85	Br 27,75
	Gef.	„ 50,12	„ 6,13	„ 4,77	„ 27,61.

5,5'-Dicarbäthoxy-4,4'-dipropyl-3,3'-dimethylpyrromethan (XV).

Der rohe Bromkörper wird unter Zusatz einiger Tropfen HBr-Lösung und 5—10 Tropfen Formalin pro 10 g in 40 ccm Methylalkohol gelöst und unter Rückfluß 2—3 Stunden gekocht. Dann läßt man über Nacht stehen. Dabei krystallisiert der größte Teil des Methans in palmkätzchenartigen Büscheln aus. Absaugen und den Rest aus der Mutterlauge durch Zusatz von heißem Wasser fällen. Gesamtausbeute aus 26 g rohem Bromkörper war 15 g. Das rohe Methan kann sofort weiter verseift werden. Zur Analyse wurde es aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die weißen Nadeln schmelzen bei 132°.

4,806 mg Subst.: 12,11 mg CO_2, 3,66 mg H_2O. — 3,520 mg Subst.: 0,229 ccm N (21°, 716 mm).

$C_{23}H_{34}O_4N_2$ (402,2)	Ber.	C 68,62	H 8,51	N 6,97
	Gef.	„ 68,73	„ 8,53	„ 7,12.

Dicarbonsäure. 14 g carbäthoxyliertes Methan werden in 300 ccm Alkohol gelöst und mit 3 Mol NaOH in der Hitze unter Rückfluß verseift. Zunächst erfolgt völlige Lösung, dann fällt nach einiger Zeit das Natriumsalz teilweise in Nadeln aus. Wenn eine Probe mit Wasser verdünnt keinen nennenswerten Niederschlag gibt — nach 3 bis 4 Stunden — wird der Alkohol größtenteils vertrieben mit heißem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird unter Eiskühlung tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach mineralsauren Kongoreaktion versetzt, wobei die Säure weiß und amorph ausfällt. Sie wird abgesaugt, mit Wasser mineralsäurefrei gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Rohausbeute 8—9 g.

Umkrystallisiert wird aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle. Schmelzp. 168°.

Digitized by Google

4,832 mg Subst.: 11,54 mg CO_2, 3,40 mg H_2O. — 5,355 mg Subst.: 0,400 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{19}H_{26}O_4N_2$ (346,2)	Ber.	C 65,85	H 7,57	N 8,09
	Gef.	„ 65,31	„ 7,90	„ 8,20.

5,5'-Dibrom-4,4'-dipropyl-3,3'-dimethylpyrromethenbromhydrat.

1 g frischer Methandicarbonsäure wird in 5 ccm Ameisensäure fein aufgeschlämmt und dann gibt man auf einmal 0,7—0,8 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Ameisensäure zu. Unter CO_2-Entwicklung krystallisiert das Bromprodukt sofort aus. Man reibt dabei mit dem Glasstab, stellt dann in Eiswasser und saugt nach $^1/_2$ Stunde ab. Waschen mit Äther. Die Rohausbeute beträgt zumeist 1 g, ist jedoch öfters auch bedeutend geringer.

Zur Analyse wird aus heißer Ameisensäure, der eine Spur Bromwasserstofflösung zugesetzt ist, umkrystallisiert. Die kleinen roten Nadeln besitzen keinen Schmelzpunkt.

5,050 mg Subst.: 7,675 mg CO_2, 2,085 mg H_2O. — 4,084 mg Subst.: 0,211 ccm N (18°, 711 mm). — 11,256 mg Subst.: 12,80 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$ (495)	Ber.	C 41,21	H 4,69	N 5,66	Br 48,44
	Gef.	„ 41,45	„ 4,62	„ 5,67	„ 48,39.

Freie Base. Das Bromhydrat wird in wenig heißem Alkohol gelöst und dann wäßrige Ammoniaklösung bis fast zur Trübung zugegeben. Beim Abkühlen schlägt sich die freie Base nieder. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet sie gelbbraune Sternchen. Schmelzpunkt 141°.

4,375 mg Subst.: 0,272 ccm N (22°, 717 mm). — 2,815 mg Subst.: 2,435 mg AgBr.

$C_{17}H_{22}N_2Br_2$ (414)

Ber. N 6,77 Br 38,59 Gef. N 6,79 Br 36,81.

Die Substanz verliert beim Umkrystallisieren Brom.

Tetramethyl-tetrapropylporphin VIII.

a) 0,5 g eines äquimolekularen Gemisches von 5,5'-Dibrommethyl-3',4-dimethyl-3,3'-dipropylpyrromethenbromhydrat und 5,5'-Dibrom-3,3'-dipropyl-4,4'-dimethylpyrromethenbromhydrat werden in einem neuen Bombenrohr mit 15 ccm einer bei 0—5° gesättigten HBr-Ameisensäurelösung 8 Stunden auf 130—135° erhitzt. In der Röhre

Digitized by Google

entwickelt sich dabei ein ungewöhnlich hoher Druck, weshalb beim Öffnen der Röhre große Vorsicht geboten ist. Der Röhreninhalt enthält fast keine kohligen Bestandteile. Oft bildet das Porphyrin schon in der Röhre schöne Krystalle. Mehrere solche Ansätze werden dann im Scheidetrichter vereinigt und das Porphyrin in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, filtriert und dann das Chloroform vertrieben. Der trockne Rückstand wird im Soxhlet mit Äther extrahiert. Das reine Porphyrin geht in den Äther. Nach vollendeter Extraktion wird die Ätherlösung nach R. Willstätter rasch mit 10-proc. Salzsäure fraktioniert. Schließlich nimmt man das Chlorhydrat aus der sauren Lösung in Chloroform auf, wäscht letzteres dann mit Sodalösung und Wasser, filtriert, engt ein und versetzt die konz. Chloroformlösung mit der 5—10 fachen Menge heißen Methylalkohols. Beim Abkühlen krystallisiert das Porphyrin größtenteils aus. Der Mutterlauge wird die in ihr verbliebene Porphyrinmenge nochmals nach Willstätter entzogen. Ausbeute aus 2,5 g Methengemisch = 450 mg = 29,6 Proc. der Theorie.

Umkrystallisiert aus Pyridin. Schmelzp. 206°. Im Vakuum über P_2O_5 und NaOH bei 120° getrocknet.

4,215 mg Subst.: 12,510 mg CO_2, 3,130 mg H_2O. — 4,115 mg Subst.: 0,387 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{36}H_{46}N_4$ (534,4)	Ber. C 80,84	H 8,67	N 10,49
	Gef. „ 80,95	„ 8,31	„ 10,57.

b) 4,55 g Methengemisch werden in eine Mischung von 75 ccm Bromwasserstoff–Eisessig und 75 ccm Eisessig eingerührt. Je 15 ccm dieser Mischung werden im Bombenrohr 4 Stunden auf 170—175° erhitzt. Die braunroten Reaktionsflüssigkeiten enthalten in ziemlicher Menge kohlige Abscheidungen. Die vereinigten Röhreninhalte werden mit 10-proc. Natronlauge langsam neutralisiert und der sich bildende porphyrinhaltige Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen isoliert man daraus das Porphyrin nach der bereits beschriebenen Extraktionsmethode mit Methylalkohol und Chloroform im Verein mit der Willstätterschen Ex-

Digitized by Google

traktionsmethode unter Anwendung 10-proc. Salzsäure. Schließlich beträgt die Porphyrinausbeute 0,4 g = 14,5 Proc. der Theorie.

Zweimal aus Pyridin umkrystallisiert schmelzen die kleinen, lilabraunen, viereckigen, meist unregelmäßigen Blättchen bei 206°.

3,810 mg Subst.: 0,363 ccm N (22°, 725 mm).

Gef. N 10,52.

c) 1,5 g eines äquimolekularen Gemisches von 5,5'-Dibrom-4,4'-dipropyl-3.3'-dimethylpyrromethenbromhydrat und 5,5'-Dibrommethyl-4,3'-dimethyl-3,4'-dipropylpyrromethenbromhydrat werden, wie unter a) angegeben, mit Ameisensäure–Bromwasserstoff behandelt und aufgearbeitet. Ausbeute 100 mg = 11 Proc. der Theorie. Umkrystallisiert einmal aus Pyridin. Das Porphyrin enthält dann noch eine sehr geringe Beimengung eines hochschmelzenden, schwer löslichen Produktes. Diese Verunreinigung wird entfernt, indem man nochmals in Pyridin löst und danach alles nach 2 Stunden Auskrystallisierte durch Filtration entfernt. Die Mutterlauge wird mit Methylalkohol gefällt und dieses reine Tetramethyl-tetrapropylporphyrin zur Analyse nochmals aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Schmelzp. 206°.

4,740 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 3,565 mg H_2O. — 2,824 mg Subst.: 0,268 ccm N (18°, 726 mm).

Gef. C 81,13 H 8,41 N 10,63.

Hämin. Gewinnung analog S. 30. Die schönen glänzenden, schwarzvioletten, viereckigen Blättchen besitzen einen Schmelzpunkt von 297°.

5,735 mg Subst.: 14,495 mg CO_2, 3,460 mg H_2O, 0,725 mg Fe_2O_3. — 3,080 mg Subst.: 0,247 ccm N (22°, 725 mm). — 2,738 mg Subst.: 0,642 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4ClFe$ (623,7)

Ber.	C 69,26	H 7,12	Fe 8,95	N 8,97	Cl 5,68
Gef.	„ 68,93	„ 6,75	„ 8,84	„ 8,85	„ 5,80.

Kupferkomplexsalz. Gewinnung analog S. 30. Feine rote Nadeln, welche bei 235° schmelzen.

5,034 mg Subst.: 13,395 mg CO_2, 3,255 mg H_2O, 0,685 mg CuO.

$C_{36}H_{44}N_4Cu$ (596)	Ber. C 72,54	H 7,40	Cu 10,67
	Gef. „ 72,57	„ 7,23	„ 10,87.

Digitized by Google

Zinkkomplexsalz. Darstellung analog S. 28. Die winzigen roten Nadeln schmelzen bei 250°.

2,830 mg Subst.: 0,237 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{36}H_{44}N_4Zn$ (597,7) Ber. N 9,35 Gef. N 9,42.

Pikrat. Das reine Porphyrin wird in viel Äther gelöst. Dazu gibt man überschüssige feuchtätherische Pikrinsäurelösung. Es tritt sofort das saure Porphyrinspektrum auf und nach 1—2 Stunden setzen sich an den Gefäßwänden schön violettbraune Nadeln ab. Diese sind in Äther nur sehr wenig löslich. Man saugt sie ab und wäscht mit absolutem Äther die Pikrinsäure aus. Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Sintern bei 190—204°. Der Körper ist nicht umkrystallisierbar.

4,570 mg Subst.: 9,625 mg CO_2, 2,090 mg H_2O. — 3,145 mg Subst.: 0,392 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{48}H_{52}O_{14}N_{10}$ (992,4)	Ber. C 58,03	H 5,20	N 14,10
	Gef. „ 57,44	„ 5,12	„ 13,78.

HCl-Zahlen der 4 isomeren Tetramethyl-tetrapropylporphine.

Porphyrin in $^1/_2$ ccm Eisessig heiß gelöst, mit 25 ccm Äther verdünnt und mit 25 ccm Salzsäure geschüttelt.

Gef.	Porphyrin VI	6,6	(Beginn 6,2)
„	VII	6,4	(„ 6,1)
„	VIII	6,3	(„ 6,0)
„	IX	6,2	(„ 5,8)

Spektroskopische Daten der 4 Isomeren.

Neutrales Spektrum in Chloroform–Äther (1 : 1), Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 623,43 (keine Verschiebung gegen Äthioporphyrin); II. 597,20 sehr schwach; III. 578,25 sehr schwach; IV. 568,47 (kaum sichtbar gegen Äthioporphin verschoben); V. . . . 537,4 . . . 531,26; VI. 526,45 (Verschiebung am deutlichsten sichtbar); VII. . . . 510,3 . . . 504,45; VIII. 498,6; IX. 492,7 (Verschiebung wieder geringer); X. 487,5 Nachschatten . . . 481,2; End.-Abs. ab 431.

Reihenfolge der Intensität: I, VIII, IX, VI, IV, VII, V, X, II, III.

Saures Spektrum in 10-proc. HCl (Eisessig-ätherhaltig), Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 595,61; II. 573 sehr schwach; III. 550,30; End.-Abs. ab 426.

Messung der Absorption im Ultraviolett. Mit 2—3 mg Substanz wurde eine $^n/_{5000}$-Chloroformlösung bereitet. Dann eine Verdünnungsserie gegen einen Eisenlichtbogen photographiert. Die Verdünnungen waren:

Digitized by Google

Reines Chloroform 10 ccm.

1. 0,15 ccm $^{n}/_{5000}$-Lösung auf 10 ccm verdünnt.
2. 0,31 ccm „ „ 10 ccm „
3. 0,62 ccm „ „ 10 ccm „
4. 1,25 ccm „ „ 10 ccm „
5. 2,50 ccm „ „ 10 ccm „
6. 5,00 ccm „ „ 10 ccm „

Schließlich wurden Porphyrin VI und IX in der Verdünnung 4 untereinander photographiert. Die Belichtungsdauer war jedesmal 5 Sekunden.

Häminspektrum in Chloroform–Äther, Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 632,44; II. 536,70; III. 547,3 sehr schwach und verwaschen. End.-Abs. ab 432.

Reihenfolge der Intensität: II, I, III.

Hämochromogenspektrum in Pyridin und Zusatz von etwas Hydrazinhydrat, Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 548,3; II. 518,9; End.-Abs. ab 436,2.

Kupferkomplexsalzspektrum in Chloroform, Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 562,77; II. 525,00; End.-Abs. ab 422.

Zinkkomplexsalzspektrum in Chloroform–Äther (1 : 1), Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 572,15; II. 534,70; III. 493,9 sehr schwach und verwaschen. End.-Abs. ab 421.

Reihenfolge der Intensität: I, II, III.

2-Methyl-4-propyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol.

30 g 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol werden in 160 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 44 g Propionylchlorid zugegeben. Dann werden 40 g wasserfreies Aluminiumchlorid im Verlauf von 15 Minuten eingetragen. Kolben leicht kühlen, Rückflußkühler aufsetzen. Es tritt heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Alsbald scheidet sich das Reaktionsprodukt ölig ab und der Schwefelkohlenstoff wird klar, was durch einstündiges Erwärmen auf nicht mehr als 50° befördert wird. Dann läßt man noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und stellt danach das Ganze 1 Stunde in eine gute Kältemischung. Das Öl wird bei dieser Temperatur zähflüssig und man kann dann den Schwefelkohlenstoff leicht abgießen. Nun wird durch den wiederaufgesetzten Rückflußkühler viel kaltes Wasser ein-

Digitized by Google

gegossen. Durch vorübergehendes Entfernen der Kühlung kommt die Zersetzungsreaktion in Gang, welche durch erneute Kühlung in Schach gehalten wird. Sind alle öligen Teile verschwunden, so ist die Zersetzung beendet. Der Körper wird abgesaugt und in heißem Alkohol gelöst. Bei etwa 60—70° gibt man nun bis zur beginnenden Trübung warmes Wasser hinzu. Nach dem Abkühlen scheidet sich dann das Pyrrol krystallisiert ab. Rohausbeute 30 g.

Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser unter Verwendung von Tierkohle. Schmelzp. 119°.

3,975 mg Subst.: 9,720 mg CO_2, 2,895 mg H_2O. — 3,440 mg Subst.: 0,181 ccm N (19°, 708 mm).

$C_{14}H_{21}O_3N$ (251,2)	Ber.	C 66,88	H 8,42	N 5,59
	Gef.	„ 66,96	„ 8,15	„ 5,73.

2-Methyl-3,4-dipropylpyrrol.

Im Autoklaven werden in eine Lösung von 32,5 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol 85 g 2-Methyl-3-propionyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol eingerührt. Dazu gibt man ferner 39 g etwa 77-proc. Hydrazinhydrat. Nun wird 10—12 Stunden auf 160-165° erhitzt. Der Druck steigt dabei auf etwa 30 Atm. Nach dem Erkalten wird der Alkohol zunächst teilweise vertrieben, dann gibt man Wasser hinzu und destilliert den Alkohol vollends ab. Weiterverarbeitung analog S. 36. Die Hauptmenge des Pyrrols geht bei 40 mm von 116—124° über. Zur Weiterverarbeitung ist die Fraktion 109—130°/14 mm verwendbar. Der Nachlauf ist unbrauchbar. Ausbeute 9 g.

Pikrat. Dargestellt analog S. 36. Die schön gelben Krystalle werden vorsichtig aus sehr wenig Alkohol umkrystalliert und i. V. bei 50° getrocknet. Schmelzp. 98°.

4,993 mg Subst.: 9,390 mg CO_2, 2,290 mg H_2O. — 4,730 mg Subst.: 0,616 ccm N (22°, 720 mm).

$C_{17}H_{22}O_7N_4$ (394,2)	Ber.	C 51,74	H 5,57	N 14,22
	Gef.	„ 51,29	„ 5,13	„ 14,27.

5,5'-Dimethyl-4,4',3,3'-tetrapropylpyrromethenbromhydrat.

2-Methyl-3,4-dipropylpyrrol wird in überschüssiger Ameisensäure gelöst und zur Bildung des Bromhydrates etwas 48-proc. Bromwasserstofflösung hinzugegeben. Alsdann wird auf dem Drahtnetz stark eingeengt. Man läßt abkühlen und längere Zeit stehen; dabei krystallisiert das

Digitized by Google

Methen in guter Ausbeute aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure schmelzen die prismatischen Krystalle bei 152°.

2,700 mg Subst.: 0,165 ccm N (19°, 720 mm).
$C_{25}H_{37}N_2Br$ (421,2) Ber. N 6,64 Gef. N 6,77.

Pyrromethenperbromid aus 2-Methyl-3,4-dipropylpyrrol.

Im 50 ccm-Becherglas wird 1 g 2-Methyl-3,4-dipropylpyrrol in 5 ccm Eisessig gelöst und dazu am Tageslicht auf einmal 7 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig unter Reiben mit dem Glasstab gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich unter stürmischer HBr-Entwicklung und die Lösung färbt sich olivgrün. Beim Erkalten krystallisiert das Methen in herrlichen, violett glänzenden, derben, viereckigen Blättchen aus. Nach dem Stehen über Nacht werden diese abgesaugt und mit verdünntem Eisessig gewaschen. Die Ausbeute wechselt etwas, beträgt jedoch im Mittel etwa 0,8—1 g. Schmelzp. 113°.

4,471 mg Subst.: 8,185 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 4,720 mg Subst.: 0,235 ccm N (21°, 716 mm). — 8,677 mg Subst.: 7,740 mg AgBr.

$$\frac{Br_3C_{22}H_{33}N_2 + Br_2C_{23}H_{34}N_2}{2} \left(\frac{1051,1}{2}\right)$$

Ber.	C 50,23	H 6,44	N 5,33	Br 38,01
Gef.	„ 49,93	„ 6,51	„ 5,45	„ 37,96.

Octapropylporphin.

a) 4 g Perbromid werden mit 10 g eines Gemisches von 8 Gewichtsteilen Bernsteinsäure und 2 Gewichtsteilen Weinsäure innig verrieben und in Portionen von 1 g Mischung im zugeschmolzenen Glasrohr $^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 180—190° erhitzt. Die Schmelze wird fein zerrieben und im Soxhlet zuerst mit Äther extrahiert. Schließlich wird das ungelöst bleibende Porphyrinbromhydrat mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird mit Ammoniaklösung kräftig durchgeschüttelt. Dabei flockt sehr vieles unreines Reaktionsprodukt aus. Man filtriert. Die Chloroformlösung wird dann nochmals mit Wasser nachgewaschen und danach auf ein kleines Volumen eingeengt. Schließlich versetzt man in der Hitze mit der 5—10fachen Menge heißen Methylalkohols. Beim Abkühlen krystallisiert alles Porphyrin aus. Die Gesamtausbeute war 600 mg = 27 Proc. der Theorie. Zweimal aus reinem Pyridin umkrystallisiert, schmelzen die langen, violettroten Nadeln bei 276°.

Digitized by Google

Zur Analyse wird die heiße Pyridinlösung rasch abgekühlt, damit das Porphyrin möglichst fein verteilt und halogenfrei ausfällt. Im Vakuum über P_2O_5 und NaOH bei 120° getrocknet.

4,034 mg Subst.: 12,005 mg CO_2, 3,485 mg H_2O. — 4,665 mg Subst.: 0,365 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{44}H_{62}N_4$ (646,5)	Ber.	C 81,66	H 9,67	N 8,67
	Gef.	„ 81,16	„ 9,67	„ 8,67.

Bestimmung der HCl-Zahl. Eine möglichst geringe Menge Porphyrin wird in heißem Eisessig gelöst und mit 25 ccm Äther rasch verdünnt. Erst 21-proc. Salzsäure zeigt ein schwaches saures Spektrum nach dem Schütteln. Noch stärkere Säure bringt das gesamte Porphyrin sofort zur Ausflockung.

Neutrales Spektrum in Chloroform–Äther (1 : 1), Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 623,57; II. 597,80 sehr schwach; III. 577,10 schwach und etwas verwaschen; IV. 569 40; V. 532,25 (etwa 3 sehr nahe beieinander liegende Streifen) breit; VI. 498,80 (etwa 4 sehr nahe beieinander liegende Streifen) breit; End-Abs. ab 431,50.

Reihenfolge der Intensität: I, VI, V, IV, III, II.

Saures Spektrum in Eisessig, Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 606,15; II. 575,90 sehr schwach; III. 552,75; End-Abs. ab 434.

Reihenfolge der Intensität: I, III, II.

Hämin. Reines Octapropylporphin wird in viel heißem Eisessig gelöst; dann Bereitung wie üblich. Schon in der Hitze krystallisiert das schwer lösliche Hämin in feinen, schwarz glänzenden Nadeln aus. Zur Analyse wird mehrmals aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert. Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt um 225° zu sintern. Getrocknet bei 120°.

4,935 mg Subst.: 12,450 mg CO_2, 3,600 mg H_2O, 0,525 mg Fe_2O_3. — 4,150 mg Subst.: 0,289 ccm N (20°, 721 mm). — 8,470 mg Subst.: 1,91 mg AgCl.

$C_{44}H_{60}N_4FeCl$ (735,8)

Ber.	C 71,75	H 8,22	Fe 7,59	N 7,61	Cl 4,83
Gef.	„ 70,46	„ 8,16	„ 7,45	„ 7,70	„ 5,58.

Es ist nicht möglich, durch Umkrystallisation den Halogenwert auf die Theorie zu bringen. Ein geringer Halogenüberschuß wird mit größter Zähigkeit festgehalten.[1])

---

[1]) Vgl. Diss. R. Bäumler, Techn. Hochschule, München 1928, S. 51 und 52.

Digitized by Google

Spektrum in Chloroform, Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 642,7; II. 586,1 sehr schwach; III. 541,7: IV. 499,15 sehr schwach; End-Abs. ab 437.

Reihenfolge der Intensität: III, I, IV, II.

Hämochromogenspektrum, Schichtdicke 1 ccm, Blende 0,4.

I. 549,8; II. 499,95; III. 470,0; End-Abs. ab 439.

Resorcinschmelze. Das Hämin wird mit Resorcin $^3/_4$ Stunde auf 210° erhitzt. Man erhält unverändertes Ausgangsmaterial.

Kupferkomplexsalz. Dargestellt wie üblich. Schon in der Hitze krystallisiert das schwer lösliche Komplexsalz aus. Mehrmals aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert, schmolzen die winzigen roten Nadeln bei 327°.

3,235 mg Subst.: 0,241 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{44}H_{60}N_4Cu$ (708,1) Ber. N 7,91 Gef. N 8,36.

Spektrum in Chloroform–Äther (1:1), Schichtdicke 1 cm, Blende 0,4.

I. 563,20; II. 525,25; End-Abs. 424.

2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbonsäurepyrrol.

a) Aus 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäurepyrrol: 5 g trockene Säure werden in 35 ccm Alkohol gelöst. Dazu gibt man 3 g festes Ätzalkali und kocht unter Rückfluß 10—12 Stunden auf dem Wasserbad. Alsdann verdünnt man mit dem 5fachen Volumen Wasser, filtriert und fällt aus dem Filtrat die Dicarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Absaugen, mit Wasser mineralsäurefrei waschen und auf Ton trocknen. Umkrystallisiert einmal aus Alkohol–Wasser. Zur Analyse nochmals aus Methylalkohol. Die winzigen weißen Krystalle schmelzen unter CO_2-Abspaltung bei 251°. Ausbeute 4 g.

4,840 mg Subst.: 10,100 mg CO_2, 2,530 mg H_2O. — 4,080 mg Subst.: 0,245 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N$ (211,1)	Ber.	C 56,85	H 6,19	N 6,64
	Gef.	„ 56,91	„ 5,85	„ 6,90.

b) Aus 2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol. 6 g trockenes Pyrrol werden mit 150 ccm 10-proc. Natronlauge 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Alsdann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure. Ausbeute 3 g. Umkrystallisiert wie oben. Schmelzp. korr. 251°.

4,060 mg Subst.: 0,254 ccm N (19°, 719 mm).

Ber. N 6,64 Gef. N 6,92.

2-Methyl-4-propylpyrrol.

a) Isolierung als Nebenprodukt bei der Decarboxylierung von 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxy-3-carbonsäurepyrrol. Die alkoholischen Mutter-

Digitized by Google

laugen von 2-Methyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol werden zunächst bei gewöhnlichem Druck eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird darauffolgend im Vakuum rektifiziert. Die Hauptmenge geht bei korr. 86 bis 88° unter 15 mm über und stellt reines 2-Methyl-4-propylpyrrol dar.

0,0742 g Subst.: 0,2123 g CO_2, 0,0704 g H_2O.

$C_{16}H_{13}N$ (123,1) Ber. C 77,98 H 10,65 Gef. 78,03 H 10,62.

b) Aus 2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbonsäure-pyrrol. 3 g völlig getrocknete Säure werden mit dem gleichen Volumen Quarzsand innig vermischt und im Claissen-Kolben mit freier Flamme vorsichtig decarboxyliert. Bei 15 mm und 86—88° aufgefangen, war die Pyrrolausbeute 1 g.

Zur weiteren Charakterisierung des Pyrrols wurde das Methen hergestellt.

2,2'-Dimethyl-4,4'-dipropylpyrromethenbromhydrat.

1 g 2-Methyl-4-propylpyrrol wird mit überschüssiger Ameisensäure, der zur Bildung des Bromhydrats etwas Bromwasserstofflösung zugefügt ist, einige Zeit gekocht und die Lösung dabei eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert das Methen in lila schillernden, gelbbraunen Nadeln aus. Ausbeute quantitativ. Umkrystallisiert aus Ameisensäure. Schmelzp. 190°.

4,720 mg Subst.: 10,495 mg CO_2, 3,042 mg H_2O. — 3,955 mg Subst.: 0,294 ccm N (19°, 719 mm). — 5,712 mg Subst.: 3,25 mg AgBr.

$C_{17}H_{25}N_2Br$ (337,1) Ber. C 60,52 H 7,47 N 8,30 Br 23,71
Gef. „ 60,64 „ 7,21 „ 8,28 „ 24,22.

Pikrat. Die schlecht krystallisierende freie Base wird in Äther aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Sofort fallen die glänzenden prismatischen Krystalle des Pikrates aus. Es besitzt keinen Schmelzpunkt.

Kupferkomplexsalz. Das Bromhydrat wird in heißem Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Kupferlösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen krystallisiert der Körper beim Abkühlen in grün glänzenden Nadeln aus. Sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintern um 160° zusammen. Trockentemperatur 100°.

4,345 mg Subst.: 11,270 mg CO_2, 3,070 mg H_2O, 0,585 mg CuO.

$C_{34}H_{48}N_4Cu$ (575,9) Ber. C 70,84 H 8,38 Cu 11,04
Gef. „ 70,76 „ 7,90 „ 10,82.

Pyrromethenbromhydrat aus 2-Methyl-4-propylpyrrol.

Im 50-ccm-Becherglas werden 0,5 g 2-Methyl-4-propylpyrrol in 3 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung dann in einer Kältemischung

Digitized by Google

zum Erstarren gekühlt. Darauf zerdrückt man die fest gewordene Masse und gibt zu dem Krystallbrei unter ständigem Kühlen in kleinen Portionen 2,3 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig. Die Temperatur soll dabei nicht über $+10^0$ steigen. Nach einigem Rühren mit dem Glasstab läßt man in der Kältemischung noch etwa 15 Minuten stehen und stellt dann über Nacht in den Eisschrank. Andern Tags läßt man auftauen und saugt die schönen, blaugrün glänzenden Krystalle ab. Sie werden mit Petroläther gewaschen. Beim Zerdrücken liefern sie ein rotes Pulver und besitzen keinen Schmelzpunkt. Ausbeute 0,1 g.

Umkrystallisiert aus Eisessig, mit Petroläther gewaschen und i. V. bei 17° über P_2O_5 und Ätzkali gewichtskonstant getrocknet.

4,710 mg Subst.: 6,030 mg CO_2, 1,705 mg H_2O. — 4,175 mg Subst.: 0,177 ccm N (18°, 725 mm). — 8,966 mg Subst.: 11,736 mg AgBr.

$C_{16}H_{22}N_2Br_4$ (561,8)	Ber.	Br 56,88	C 34,18	H 4,95	N 4,99
	Gef.	„ 55,66	„ 34,91	„ 4,05	„ 4,74.

2-Formyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

20 g 2-Methyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol werden in der Kälte in 140 ccm absolutem Äther gelöst. Zur Lösung gibt man 20 g Sulfurylchlorid so rasch, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bis zum Sieden und färbt sich dabei zunächst rot. Nach dem Stehen über Nacht nimmt die Lösung eine braune Farbe an und Krystalle scheiden sich ab. Man saugt den Äther im Exsiccator weg und erhält dann einen gut krystallisierten Rückstand. Letzterer wird in 140 ccm Sprit gelöst. Alsdann wird die Lösung bei 35—40° bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nun erwärmt man auf dem Wasserbad kurz auf 80° und läßt dann im Eisschrank abkühlen. Die sich anfangs ausscheidenden Öltröpfchen krystallisieren alsbald zu langen, verfilzten Nadeln. Man saugt sie ab. Ausbeute 10—15 g.

Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser. Schmelzp. 88°. Zur Analyse wurde der Körper i. V. bei 95—100° sublimiert.

4,753 mg Subst.: 10,420 mg CO_2, 2,855 mg H_2O. — 5,100 mg Subst.: 0,235 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{14}H_{19}O_5N$ (281,1)	Ber.	C 59,78	H 6,75	N 4,98
	Gef.	„ 59,79	„ 6,72	„ 5,10.

Hydrazon, Semicarbazon und Phenylhydrazon wurden dargestellt. Die schön krystallisierten Körper besitzen der Reihe nach die Schmelzpunkte 118°, 199°, 85° (unter Aufschäumen).

Digitized by Google

2-Formyl-4-propyl-3,5-dicarbonsäurepyrrol.

40 g roher Aldehyd werden mit 23 g KOH in 250 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert und aus dem Filtrat die Säure mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit Wasser mineralsäurefrei und trocknet auf Ton oder auf dem Wasserbad.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Chloroform–Petroläther umgefällt. Der weiße Körper schmilzt bis 210° nicht und verkohlt dann langsam. Ausbeute 25 g. T. T.[1]) 60°.

4,410 mg Subst.: 8,570 mg CO_2, 2,010 mg H_2O. — 3,075 mg Subst.: 0,170 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{10}H_{11}O_5N$ (225,1)	Ber.	C 53,30	H 4,93	N 6,22
	Gef.	„ 53,00	„ 5,10	„ 6,49.

4,3'-Dipropyl-5'-methyl-3-carbonsäure-pyrromethenbromhydrat.

Auf einem großen Uhrglas werden 10 g Aldehyddicarbonsäure mit 5 g 2-Methyl-4-propylpyrrol unter Zugabe von 4—8 ccm Alkohol verrieben. Zu dem homogenen Brei gibt man dann in kleineren Portionen 3—4 ccm einer 48-proc. Bromwasserstofflösung. Unter Erwärmung entsteht zunächst ein zäher Sirup, der unter CO_2-Entwicklung beim Reiben mit dem Glasstab alsbald erstarrt. Man knetet das Reaktionsprodukt öfters durch und saugt es nach einstündigem Stehen vollkommen trocken. Nachgewaschen wird mit Petroläther. Das Produkt ist nicht umkrystallisierbar und zersetzt sich um 100°. Die Ausbeute ist quantitativ. T. T.[1]) 60°.

4,595 mg Subst. (enth. 0,007 mg Asche): 9,242 mg CO_2, 2,645 mg H_2O. — 3,155 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{17}H_{23}O_3N_2Br$ (367,1)	Ber.	C 55,57	H 6,32	N 7,63
	Gef.	„ 54,94	„ 6,45	„ 7,86.

2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbonsäurepyrrol.

1 g Pyrrol wird in alkoholischer Lösung mit 0,1 g festem NaOH am Rückflußkühler 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird der Alkohol abgetrieben und mit Wasser verdünnt. Filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, ist die Carbonsäure rein weiß. Aus viel Alkohol umkrystallisiert ist der Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 214°. Ausbeute aus 30 g war 26 g.

2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol.

Die Propionylcarbonsäure wird, gut getrocknet und fein vermahlen, im Schwertkolben destilliert. Aus Alkohol

[1]) Vgl. Anm. S. 27.

Digitized by Google

umkrystallisiert bildet das Produkt schöne farblose Krystalle vom Schmelzp. 122°. Ausbeute aus 22 g = 15 g.

3,5-Dibrom-4,5'-dimethyl-4'-propionylpyrromethenbromhydrat.

2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbonsäurepyrrol wird in der nötigen Menge Eisessig gelöst und mit Brom im Überschuß bromiert. Es krystallisiert ein roter Bromkörper aus, der keinen Schmelzpunkt hat. Die freie Base aus Alkohol-Ammoniak krystallisiert in schönen orangeroten Blättchen, die sich bei 175° zersetzen.

4,558 mg Subst.: 6,250 mg CO_2, 1,360 mg H_2O. — 3,215 mg Subst.: 0,196 ccm N (20°, 717 mm). — 0,1740 g Subst.: 0,1629 g AgBr.

$C_{15}H_{16}N_2OBr_2$	Ber.	C 37,50	H 4,00	N 7,00	Br 40,00
	Gef.	„ 37,42	„ 3,54	„ 6,76	„ 39,85.

2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-formylpyrrol.

4 g 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol werden in 60 ccm absolutem Äther aufgeschlemmt und mit 6 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Unter guter Kühlung leitet man einen langsamen Strom trockener Salzsäure bis zur Sättigung ein. Über Nacht krystallisiert das salzsaure Imin zum Teil aus. Der Äther wird abgetrieben und der Rückstand in Eiswasser gelöst und rasch filtriert. Beim Aufkochen des Filtrates fällt der Aldehyd krystallin aus. Aus Alkohol umkrystallisiert schmelzen die gelbstichigen, weißen Nadeln bei 169°. Ausbeute 3,5 g.

4,532 mg Subst.: 0,323 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$ Ber. N 7,83 Gef. N 8,00.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionylpyrromethenbromhydrat.

Äquimolekulare Mengen 2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-formylpyrrol und 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol werden in Alkohol gelöst und unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure 10 Minuten bei 100° gehalten. Das Methen krystallisiert als bromwasserstoffsaures Salz in schönen, rotgelben Nadeln aus. Schmelzp. 222°. Ausbeute fast quantitativ.

Freie Base. In Alkohol gelöst und vorsichtig mit verdünntem Ammoniak gefällt, erhält man die freie Base in schönen gelbroten Blättchen. Umkrystallisiert aus Alkohol ist der Schmelzp. 197°.

3,298 mg Subst.: 0,198 ccm N (22°, 711 mm).

$C_{19}H_{24}N_2O_2$ Ber. N 8,97 Gef. N 9,05.

4,4'-Dibrom-3,5,3',5'-tetramethylpyrromethenbromhydrat.

0,2 g des obigen bromwasserstoffsauren Methens werden in Eisessig aufgeschlemmt und mit 0,45 ccm einer Lösung von 5 g Brom in 10 ccm Eisessig ½ Stunde in ein siedendes Wasserbad gehängt. Das Dibrommethen fällt krystallin aus. Aus Eisessig umkrystallisiert schmelzen die perlmutterglänzenden Nadeln bei 217°.

Digitized by Google

4,252 mg Subst.: 5,355 mg CO_2, 1,330 mg H_2O. — 3,237 mg Subst.: 6,175 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{18}H_{15}N_2Br_3$	Ber.	C 35,53	H 3,41	N 5,30
	Gef.	„ 34,53	„ 3,52	„ 5,34.

3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionylpyrromethan.

2 g 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol werden in Formaldehydlösung kurz aufgekocht. Die Masse erstarrt zu einem weißen Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt das Methan bei 225°. Ausbeute 1,9 g.

3,435 mg Subst.: 0,263 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O_2$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,40.

In Eisessig mit Brom im Überschuß bromiert resultiert ein roter krystalliner Bromkörper, der sich bei 175° zersetzt.

2-Äthyl-4-propyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

11 g Butyrylessigester werden in 60 ccm Eisessig gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung läßt man bei einer Temperatur von 5—10° sehr langsam eine konzentrierte Nitritlösung aus 4,9 g $NaNO_2$ in Wasser zufließen. Bei gewöhnlicher Temperatur rührt man dann noch 1 Stunde weiter und gibt danach 10 g Propionylessigester zu. Alsdann trägt man allmählich 8 g Zinkstaub ein, wobei die Temperatur 80° nicht übersteigen soll. Schließlich setzt man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 2 Stunden auf ein siedendes Wasserbad und gießt, wenn aller Zinkstaub gelöst ist, in 1 Liter Eiswasser. Man filtriert das Pyrrol ab und trocknet es zunächst auf Ton. Ausbeute 9—10 g.

Zur Analyse wurde unter Benutzung von Tierkohle aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Die langen, weißen Nadeln schmelzen bei 91°.

5,246 mg Subst.: 12,290 mg CO_2, 3,840 mg H_2O. — 3,355 mg Subst.: 0,158 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{15}H_{23}O_4N$ (281,2)	Ber.	C 64,01	H 8,24	N 4,99
	Gef.	„ 63,89	„ 8,19	„ 5,25.

2,4-Dipropyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

30 g Butyrylessigester werden in 180 ccm Eisessig gelöst und bei 5—10° mit 6,7 g Natriumnitrit in konz. wäßriger Lösung sehr langsam versetzt. Verarbeitung wie oben. Ausbeute 9—10 g.

Umkrystallisiert aus wenig Alkohol schmelzen die feinen, weißen Nadeln bei 87°.

4,318 mg Subst.: 10,330 mg CO_2, 3,260 mg H_2O. — 4,727 mg Subst.: 0,190 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{16}H_{25}O_4N$ (295,2)	Ber.	C 65,04	H 8,54	N 4,74
	Gef.	„ 65,23	„ 8,63	„ 4,71.

2-Methyl-3-acetyl-4-propyl-5-carbäthoxypyrrol.

30 g Butyrylessigester, in 100 ccm Eisessig gelöst, werden unter Turbinieren und Eiskühlung sehr langsam mit einer konz. Lösung von

Digitized by Google

13,4 g $NaNO_2$ nitrosiert. Die Temperatur hält man dabei zwischen 5 und 8°. Nach dem Zutropfen rührt man noch etwa 1 Stunde ohne Kühlung weiter und setzt dann 20,9 g reines Acetylaceton hinzu. Unter kräftigem Rühren werden alsdann 25 g Zinkstaub so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 70° steigt, was durch äußere Kühlung mit fließendem Wasser erreicht wird. Nachher kocht man am Steigrohr auf einem Sandbad etwa ½ Stunde bis zur Zusammenballung von überschüssigem Zinkschlamm und gießt dann davon in 3 Liter Eiswasser ab. Rohausbeute an Pyrrol 27 g.

Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Weiße Nadelbüschel vom Schmelzp. 112°.

4,332 mg Subst.: 10,465 mg CO_2, 3,140 mg H_2O. — 3,586 mg Subst.: 0,198 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$ (237,2)	Ber.	C 65,77	H 8,08	N 5,91
	Gef.	„ 65,88	„ 8,09	„ 6,14.

2,3-Dimethyl-4-propyl-5-formylpyrrol.

2 g Pyrrol werden in 25 ccm absolutem Äther, dem einige Tropfen Chloroform zugesetzt sind, gelöst. Dazu fügt man 2 ccm wasserfreie Blausäure und leitet dann bis zur Sättigung trocknes HCl-Gas ein, wobei dauernd in eine gute Kältemischung zu stellen ist. Nach dem Stehen über Nacht wird das Lösungsmittel zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1 Liter Wasser gekocht und filtriert. Beim Stehen krystallisiert dann der Aldehyd aus dem wäßrigen Filtrat in derben, gelbgefärbten Nadeln aus. Zur Erhöhung der Ausbeute wiederholt man das Aufkochen des Rückstandes mit der wäßrigen Mutterlauge. Nach 6maligem Auskochen betrug die Ausbeute 1 g.

Zur Analyse zweimal aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Weiße, perlmutterglänzende, dünne Schuppen vom Schmelzp. 75°. T. T. 50°.

4,321 mg Subst.: 11,500 mg CO_2, 3,565 mg H_2O. — 3,788 mg Subst.: 0,303 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{10}H_{15}ON$ (165,1)	Ber.	C 72,68	H 9,14	N 8,50
	Gef.	„ 72,60	„ 9,23	„ 8,83.

2,5-Dimethyl-3,6-diacetylpyrazin.

5 g Acetylaceton in 30 ccm Eisessig werden mit 3,5 g Nitrit in der üblichen Weise nitrosiert und mit 6,4 g Zinkstaub reduziert, nachdem vorher weitere 5 g Acetylaceton zugegeben wurden. In 1 Liter Wasser gießen und abfiltrieren. Aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert bildet der Körper herrliche gelbe Nadeln, welche vorzüglich sublimieren. Ausbeute 2 g. Schmelzp. korr. 101°.

4,612 mg Subst.: 10,500 mg CO_2, 2,540 mg H_2O. — 3,925 mg Subst.: 0,500 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192,2)	Ber.	C 62,44	H 6,30	N 14,55
	Gef.	„ 62,09	„ 6,16	„ 14,15.

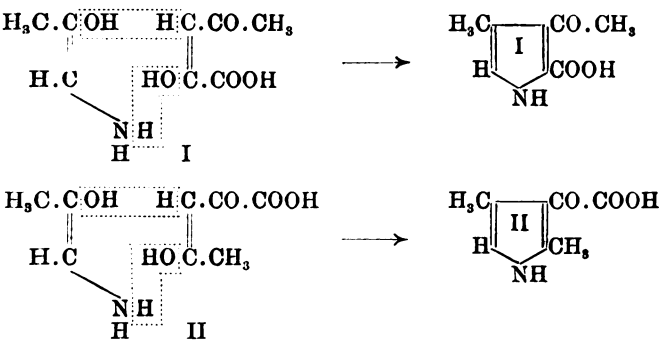
Digitized by Google

Beobachtungen bei der Ringsynthese der 3-Methyl-4-acetylpyrrol-5-carbonsäure;

von *Hans Fischer*, *Heinrich Beyer* und *Ewald Zaucker*.

(Eingelaufen am 12. Februar 1931.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir über die Ringsynthese des Opsopyrrols berichtet. Als Ausgangsmaterial diente Aminoaceton, welches mit Oxalaceton kondensiert wurde. Die Synthese nimmt der Hauptsache nach ihren Verlauf gemäß Schema I:



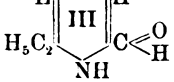
Es ist verständlich, daß man dann aus Pyrrol I durch Brenzreaktion Methylacetylpyrrol und durch Reduktion nach Wolff-Kishner Opsopyrrol (3-Methyl-4-äthylpyrrol) erhält. Als Nebenprodukt wurde jedoch immer in wechselnder Ausbeute eine „isomere Glyoxylsäure" vom Schmelzpunkt 281° und ihr Äthylester beobachtet. Wir nahmen also an, daß als Nebenreaktion auch eine Synthese, entsprechend Schema II, verlaufen konnte, die theoretisch das Entstehen der beiden genannten Körper erläutert. Aber schon damals bezeichneten wir diese Erklärung als unsicher. Wenn die Konstitution II für die „freie Säure" zutreffend wäre, müßte sie bei der Decarboxylierung das 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol geben. In der Tat entstand ein Körper vom

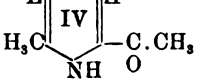
[1]) A. 461, 245 u. 246 (1928).

Digitized by Google

Schmelzp. 89°[1]), dessen Analyse ausgezeichnet auf den verlangten Körper stimmte, der aber nicht 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol sein konnte, da dieses bei 131° schmilzt. Dem Körper vom Schmelzp. 89° mußte deshalb eine andere Konstitution zukommen. Der Körper ließ sich nach Wolff-Kishner zu einem Alkylpyrrol $C_7H_{11}N$ reduzieren, welches ein Trimethyl-, Propyl- oder Methyläthylpyrrol sein konnte. Dies bewies die Analyse einer Reihe von verschiedenen schön krystallisierten Azofarbstoffen. Auf Grund der Synthese schied die Möglichkeit eines Propylpyrrols aus, 2,3,4-Trimethylpyrrol krystallisiert und gibt ein Pikrat, bei der Oxydation erhält man Dimethylmaleinimid (Pyrrocinchonimid).

Pikratbildung und Oxydation verliefen negativ und so blieben für den Körper vom Schmelzp. 89° nur noch zwei Konstitutionsmöglichkeiten übrig, nämlich die eines 2-Äthyl-5-formylpyrrols (III) oder die eines 2-Methyl-5-acetylpyrrols (IV):





Zunächst schien eine Reihe von Reaktionen für das Vorliegen eines Aldehyds zu sprechen. So reagierte der Körper mit Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin und Semicarbazid zu schön krystallisierten Derivaten. Die einfachste Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten war die Synthese der beiden Pyrrole. Die Synthese des Pyrrols III stieß auf große Schwierigkeiten. α-Äthylpyrrol[2]) ist zwar leicht zugänglich aus α-Acetylpyrrol nach Wolff-Kishner, aber die Einführung des Formylrestes gelang nur auf einem Umweg.

Zwar reagiert α-Äthylpyrrol mit Blausäure, das erhaltene gelb gefärbte Kondensationsprodukt krystallisierte jedoch nicht und mit Carbonylreagenzien konnten auch keine krystallisierten Derivate erhalten werden; die Natur der Substanz bleibt offen. Wir versuchten dann den Aldehyd nach Grignard mit Hilfe von Ameisensäure-ester

[1]) a. a. O. S. 248.

[2]) H. Fischer, Beller u. Stern, B. 61, 1076 (1928).

Digitized by Google

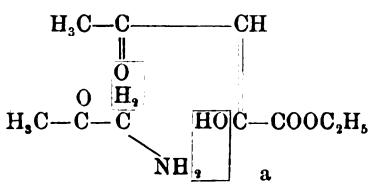
zu gewinnen. Überraschenderweise entstand hierbei nicht der Aldehyd, sondern Triäthyl-tripyrryl-methan, ein schön krystallisierter Körper. Dagegen gibt 2-Methylpyrrol nach der gleichen Methode ohne Schwierigkeiten das schon bekannte[1]) schön krystallisierte 2-Methyl-5-formylpyrrol, das nach Wolff-Kishner zum 2,5-Dimethylpyrrol reduziert wurde und weiter durch den β-Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure[2]) charakterisiert wurde. 2-Äthylpyrrol reagiert nach Grignard ergiebig mit Chlorameisensäureester zu 2-Äthyl-5-carbäthoxypyrrol. Mit Ammoniak entsteht daraus das Säureamid.

Das Triäthyl-tripyrrylmethan läßt sich überraschenderweise durch zweistündiges Kochen mit Alkohol in 2-Äthyl-5-formylpyrrol (Formel III) überführen, das bei 52° schmilzt und so nicht der Körper vom Schmelzpunkt 89° sein kann.

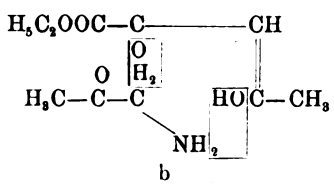
Die Synthese des 2-Methyl-5-acetylpyrrols gelang ohne größere Schwierigkeiten. Ausgangsmaterial war das schon mit Max Schubert beschriebene[3]) 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol. Damals wurde der Acetylrest nach Friedel-Crafts eingeführt. Die Reaktion gelang mit Hilfe der Grignardschen Reaktion besser, weshalb wir nur dieses Verfahren beschreiben.

Dieses Pyrrol wurde zur Carbonsäure verseift und zu 2-Methyl-5-acetylpyrrol decarboxyliert. Der so erhaltene Körper erwies sich als identisch mit dem Körper vom Schmelzp. 89°; der Mischschmelzpunkt gab keine Depression. Die Konstitution steht somit eindeutig als 2-Methyl-5-acetylpyrrol fest.

Wie ist nun die Entstehung des α-Methyl-α'-acetylpyrrols zu erklären? Außer dem oben angegebenen Schema waren noch zwei Kondensationsmöglichkeiten vorhanden. Aminoaceton kondensiert sich mit dem Oxalaceton nach Schema a:



a



b

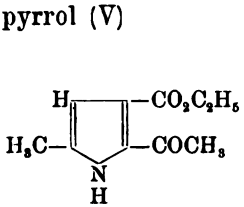
[1]) a. a. O., B. **61**, 1081 (1928). [2]) H. **76**, 284 (1912).
[3]) H. **155**, 103 (1926).

Digitized by Google

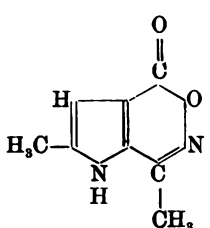
Das Oxalaceton reagiert mit einer Ketogruppe, und zwar der des Acetylrestes mit der reaktionsfähigen Methylengruppe des Aminoacetons, während die zweite Ketogruppe in der Enolform mit der Aminogruppe den Pyrrolring schließt. Viel wahrscheinlicher ist aber die umgekehrte Reaktion, daß nämlich der Acetylrest in der Enolform reagiert nach Schema b. In der Tat ist die Reaktion nach dem zuletzt angegebenen Schema b verlaufen.

Aminoaceton kann also mit Oxalaceton nach zwei ganz verschiedenen Richtungen reagieren. Nach Schema I (S. 55) reagiert Aminoaceton in der Enolform in der bei Pyrrolsynthesen üblichen Weise, während nach Schema b das Kohlenstoffatom, an dem die Aminogruppe steht, in die Reaktion einbezogen wird, so daß der Acetylrest aus dem Aminoaceton stammt, während nach I der Acetylrest aus dem Oxalaceton gebildet wird. Man hat es in der Hand, die Reaktion in dem einen oder anderen Sinne zu leiten. Arbeitet man stark alkalisch unter Vermeidung von saurer Reaktion, geht diese ausschließlich nach Schema I; arbeitet man im sauren Medium bei etwa p_H 6, so verläuft sie ausschließlich nach Schema b. Je nach Abstufung des Alkalis erhält man dann ein Gemisch der nach I bzw. b entstehenden Pyrrole. Schema a konnte auch auf synthetischem Wege widerlegt werden, denn hier müßte 2-Acetyl-3-methyl-5-carbäthoxypyrrol entstehen. Dies wurde schon früher gewonnen.[1])

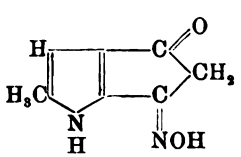
Der Mischschmelzpunkt mit diesem Körper gab eine erhebliche Depression. Damit dürfte das Reaktionsschema entsprechend b definitiv entschieden sein. Der isomere Ester ist demnach ein 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-acetylpyrrol (V)



V



VI



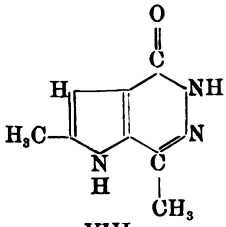
VII

[1]) H. Fischer u. O. Wiedemann, H. 155, 52 (1926).

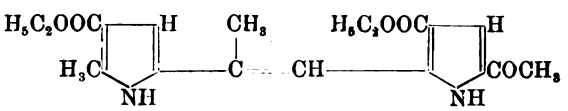
Digitized by Google

Damit stehen auch weitere Umsetzungen im Einklang. So bildet sich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ein schön krystallisiertes Chalkon-Derivat. Mit Hydroxylamin tritt Oximbildung und gleichzeitig sekundär Alkohol-Abspaltung ein, so daß ein neuer schön krystallisierter Körper entsteht, dem Formel VI oder VII zukommen könnte.

In VI ist in einem heterocyclischen Ring ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom enthalten, dem die leichte Rückverwandelbarkeit des Körpers in das freie Oxim entspricht. Die Bromierung führt im Einklang mit dieser Formel zu einem Monobromkörper. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Brom gelingt es nicht mehr, Brom in das Molekül hineinzubringen. Formel VIII halten wir für ausgeschlossen, denn in diesem Fall müßte wohl noch Oximbildung mit der zweiten Carbonylgruppe eintreten und die Methylengruppe wäre wohl reaktionsfähig. Auch gibt Körper VI nach Wolff-Kishner mit Hydrazin und Alkoholat behandelt das Ketazin des 2-Methyl-5-acetylpyrrols, ein Resultat, das auch nur mit Formel VI vereinbar ist. Für VII spricht auch weiter die Reaktion des Ausgangsmaterials mit Hydrazin, die unter Wasser- und Alkoholabspaltung zu einem Pyridazinring (VIII) führt, eine Reaktion, die im Einklang steht mit der schon früher beschriebenen[1]) des isomeren 3-Methyl-4-acetyl-5-carbäthoxypyrrols. Mit Phenylhydrazin entsteht in der Kälte das normale Phenylhydrazon, in der Hitze das phenylierte Pyridazin-Derivat.



VIII



IX

Die Bromierung des 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-acetylpyrrols ergab ein schön krystallisiertes Di- und Tribromderivat, wobei ein Brom in der freien β-Stellung und die weiteren Bromatome in der Acetylgruppe sitzen müssen.

Das Pyrrol läßt sich verseifen. Durch Decarboxylieren entsteht 2-Methyl-5-acetylpyrrol, das, wie oben schon erwähnt, durch eine Reihe schön krystallisierter Derivate ausgezeichnet ist. Die Bromierung ergab schön krystalli-

[1]) a. a. O. S. 246.

Digitized by Google

sierte Bromkörper, wobei ein Überschuß von Brom scheinbar den Acetylrest abspaltet. Eine nähere Untersuchung steht noch aus.

2-Methyl-5-acetylpyrrol gibt bei der Reduktion nach Wolff-Kishner 2-Methyl-5-äthylpyrrol, von dem noch weitere Azofarbstoffe gewonnen wurden. Die Reaktion mit Hydroxylamin nach Ciamician führte zu dem Dioxim des 2,5-Heptandions. Das Keton selbst wurde aus Materialmangel nicht dargestellt.

Auch von dem früher erwähnten 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol wurden eine Reihe von Derivaten erhalten. Die Bromierung ergab einen Dibromkörper mit vermutlich einem Brom im Kern und einem Brom in der Acetyl-Seitenkette. Sehr eigenartig ist folgende Reaktion: Bei der Einführung des Acetylrestes in 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol mit Acetylchlorid nach Friedel-Craffts entsteht als Nebenprodukt ein in tiefroten Nadeln krystallisierter Körper, der sich in Wasser mit blutroter Farbe löst (Methen-Spektrum). Seine Analyse weist auf Formel IX.

Vom α-Acetylpyrrol hat Ciamician[1]) bereits ein Benzaldehyd-Kondensationsprodukt gewonnen. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd reagiert es, wie zu erwarten, in analoger Weise unter Bildung eines schön krystallisierten gelben Farbstoffs, den Herr Planck dargestellt hat.

Versuche.

Kondensation von Oxalaceton mit Aminoaceton-chlorhydrat (V).

Zu einer Lösung von 20 g Aminoaceton-Chlorhydrat in 20 ccm Wasser und 20 ccm 10-proc. Salzsäure wurden 30 g Oxalaceton in 90 ccm 10-proc. NaOH unter Turbinieren im Verlauf von 8 Stunden gegeben. Nach dem Stehen über Nacht krystallisiert das Pyrrol in weißen Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Alkohol Schmelzp. 125°.

4,179 mg Subst.: 9,895 mg CO_2, 2,575 mg H_2O. — 3,702 mg Subst.: 0,245 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{10}H_{13}NO_3$	Ber.	C 61,60	H 6,67	N 7,18
	Gef.	„ 61,31	„ 6,89	„ 7,38.

Molekulargewicht: 0,185 g Subst. ergaben in 14,975 g Nitrobenzol eine Depression von 0,422° und 0,437°. Mol.-Gew. = 205 und 198.

$C_{10}H_{13}NO_3$ Ber. 195

[1]) B. 17, II, 2947 (1881).

Digitized by Google

2-Methyl-5-acetylpyrrol-4-carbonsäure bzw. -ester und Hydrazinhydrat (VIII).

Das Pyrrol wird in Alkohol aufgeschlämmt, mit Hydrazinhydrat versetzt und $^1/_2$ Stunde am siedenden Wasserbad erhitzt. Es krystallisieren aus dem Reaktionsgemisch weiße, zu Büscheln angeordnete Nadeln, die bis 300° keinen Schmelzpunkt haben. Dasselbe Produkt entsteht auch beim Behandeln des Esters bzw. der Säure mit Hydrazin und Natriumalkoholat nach Wolff-Kishner.

4,498, 4,324, 4,146 mg Subst.: 9,870, 9,450, 8,985 mg CO_2, 2,585, 2,360, 2,065 mg H_2O. — 3,280, 3,488, 2,880 mg Subst.: 0,756 (21°, 722 mm), 0,761 (21°, 721 mm), 0,677 (18°, 710 mm) ccm N.

	$C_8H_9N_3O$		
Ber.	C 58,89	H 5,52	N 25,77
Gef.	„ 59,85, 59,60, 59,10	„ 6,43, 6,11, 5,57	„ 24,66, 24,51, 25,76.

Phenylhydrazon. Die Säure löst sich beim Erwärmen in viel Phenylhydrazin und beim Erkalten krystallisiert das normale Phenylhydrazon in goldgelben Blättchen aus. Nach Umkrystallisieren aus Pyridin–Wasser oder Eisessig-Wasser Schmelzp. 238°.

4,565 mg Subst.: 10,955 mg CO_2, 2,430 mg H_2O. — 3,352 mg Subst.: 0,510 ccm N (22,5°, 724 mm).

$C_{14}H_{15}O_2N_3$	Ber. C 65,34	H 5,88	N 16,33
	Gef. „ 65,45	„ 5,96	„ 16,74.

Säure oder Ester geben dagegen mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure unter Ringschluß ein Pyridazin-Derivat. Nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol eventuell mit Wasser Zersetzungsp. 324°.

4,737 mg Subst.: 12,210 mg CO_2, 2,360 mg H_2O. — 4,141 mg Subst.: 0,663 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O$	Ber. C 70,26	H 5,48	N 17,57
	Gef. „ 70,30	„ 5,58	„ 17,60.

Oxim. 1,4 g Hydroxylaminchlorhydrat, 1,95 g Pyrrol und 1 g wasserfreie Soda wurden 5 Stunden in Alkohol auf dem Wasserbad gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wird mit wäßriger KOH aufgenommen, filtriert und das Oxim mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Umkrystallisiert aus Eisessig Zersetzungsp. 244°.

5,570 mg Subst.: 11,890 mg CO_2, 2,500 mg H_2O. — 2,840 mg Subst.: 0,431 ccm N (22°, 723 mm).

$C_8H_9N_3O_2$	Ber. C 58,51	H 4,88	N 17,08
	Gef. „ 58,22	„ 5,02	„ 16,96.

Das Oximanhydrid (VI) wird bis zur Lösung in Natronlauge ge-

Digitized by Google

kocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Umkrystallisiert aus Alkohol Schmelzp. 233° (unter Zers.).

3,149 mg Subst.: 6,340 mg CO_2, 1,635 mg H_2O.

$C_8H_{11}N_2O_3$ Ber. C 56,16 H 5,95 Gef. C 56,19 H 6,98.

Oximanhydrid mit Hydrazin und Alkoholat.

0,5 g des Anhydrids wurden im Bombenrohr mit Hydrazinhydrat und Natriumalkoholat 5 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült, wobei sich ein Öl abschied, das später zu schönen gelben Krystallen erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisiert, bei 182° schmolzen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ketazin des 2-Methyl-5-acetylpyrrols ergab keine Depression.

Bromierung des Oxims.

0,21 g des Oximanhydrids wurden in 4 ccm Eisessig mit 0,18 ccm (3 Mol.) Brom bei 40° versetzt. Eine auftretende Rotfärbung verschwindet beim Stehen.

4,283 mg Subst.: 6,105 mg CO_2, 1,250 mg H_2O. — 2,960 mg Subst.: 0,294 ccm N (17°, 729 mm). — 5,600 mg Subst.: 4,200 mg AgBr.

$C_8H_8N_2O_3Br$ Ber. C 39,32 H 3,28 N 11,48 Br 32,80
Gef. „ 38,88 „ 3,26 „ 11,22 „ 31,92.

Hydrierung von 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-acetyl zum Carbinol.

Der Ester wird in Äther gelöst, mit frisch bereitetem Aluminiumamalgam versetzt und 15 Stunden stehen lassen. Das Aluminiumhydroxyd wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und der Äther verdampft. Weiße Prismen. Schmelzp. 142° Umkrystallisiert aus Benzol.

5,218 mg Subst.: 11,690 mg CO_2, 3,560 mg H_2O. — 3,730 mg Subst.: 0,243 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{10}H_{15}NO_3$ Ber. C 60,89 H 7,62 N 7,12
Gef. „ 61,10 „ 7,64 „ 7,35.

p-Dimethylaminobenzal-Verbindung. Der Ester und p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in Alkohol gelöst, etwas konz. HCl zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen der blaugrünen Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt ab; nach Umkrystallisieren aus Alkohol eventuell mit Ätherzusatz zinnoberrote Nadeln vom Schmelzp. 231°, die in saurer Lösung sehr stark blaugrün fluorescieren.

4,326 mg Subst.: 11,115 mg CO_2, 2,645 mg H_2O. — 4,880 mg Subst.: 0,412 ccm N (20°, 707 mm).

$C_{19}H_{22}O_3N_2$ Ber. C 69,91 H 6,80 N 8,59
Gef. „ 70,07 „ 6,83 „ 9,15.

Digitized by Google

2-Methyl-5-acetylpyrrol-4-carbonsäure.

Zu einer siedenden Lösung von 3 g Natronlauge in 120 ccm Wasser werden 5 g Ester gegeben und bis zur Lösung gekocht. Nachdem mit der gleichen Menge Wasser versetzt wurde, wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die ausfallende Säure wird säurefrei gewaschen. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 305° (unter Zers.). Ausbeute 4 g.

2-Methyl-5-acetylpyrrol.

Die staubtrockene Säure wird im Schwertkolben decarboxyliert. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser Schmelzpunkt 88°.

Synthese. Eine Grignard-Lösung aus 9 g Magnesium und 37 g Äthylbromid in 100 ccm Äther wurde zu 27 g 2-Methylpyrrol in 100 ccm Äther gegeben. Nach 2 stündigem Kochen wurden 45 g Acetylbromid in 200 ccm Äther kalt zugegeben und noch $^1/_2$ Tag gekocht. Hierauf wurde mit Ammonchloridlösung versetzt und der Äther verdampft. Ausbeute 23 g = 55 Proc. d. Th. Umkrystallisiert aus Ligroin und dann sublimiert, Schmelzp. 89°.

4,302 mg Subst.: 10,725 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 2,833 mg Subst.: 0,305 ccm N (21°, 724 ccm).

C_7H_9NO	Ber.	C 68,25	H 7,38	N 11,38
	Gef.	„ 67,99	„ 7,07	„ 11,67.

Phenylhydrazon. Mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf gebräuchliche Art; ist äußerst leicht löslich, verharzt gern, selbst beim Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther.

3,895 mg Subst.: 0,696 ccm N (19,5°, 717 mm).

$C_{13}H_{15}N_3$ Ber. N 19,72 Gef. N 19,67.

Oxim wie gewöhnlich; nach Umkrystallisieren aus Wasser Schmelzp. 150°.

4,056 mg Subst.: 8,985 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. — 2,041 mg Subst.: 0,371 ccm N (19°, 715 mm).

$C_7H_{10}N_2O$	Ber.	C 60,83	H 7,30	N 20,27
	Gef.	„ 60,42	„ 7,06	„ 20,00.

Acetylderivat des Oxims. Das Oxim wurde mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbad auf 60—65° erwärmt. Beim Neutralisieren mit

Digitized by Google

NaOH krystallisieren weiße Blättchen aus. Umkrystallisiert aus Ligroin weiße Nadeln vom Schmelzp. 147°.

4,405 mg Subst.: 9,635 mg CO_2, 2,695 mg H_2O. — 3,074 mg Subst.: 0,441 ccm N (20°, 724 mm).

$C_9H_{12}N_2O_2$	Ber.	C 59,91	H 6,72	N 15,55
	Gef.	„ 59,65	„ 6,84	„ 15,60.

Ketazin. Die alkoholische Lösung des Pyrrolketons wurde mit etwas Hydrazin versetzt, die doppelte Menge Wasser zugegeben und 3 Tage im Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Das Ketazin krystallisiert quantitativ aus in prachtvoll rein gelben Nadeln; umkrystallisiert aus Alkohol Schmelzp. 183°.

4,492 mg Subst.: 11,430 mg CO_2, 2,900 mg H_2O. — 4,325 mg Subst.: 0,901 ccm N (21,5°, 725 mm).

$C_{14}H_{18}N_4$	Ber.	C 69,38	H 7,50	N 23,12
	Gef.	„ 69,40	„ 7,22	„ 23,04.

Semicarbazon. Das Pyrrol wird mit freiem Semicarbazid in Sprit etwas erhitzt. Der Sprit wird im Vakuum verdampft und das zurückbleibende braune Öl mit heißem Wasser ausgezogen, wobei das Semicarbazon zurückbleibt. Umkrystallisiert aus Wasser Schmelzp. 200°.

4,515 mg Subst.: 8,625 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. — 2,217 mg Subst.: 0,579 ccm N (16°, 726 mm).

$C_8H_{12}ON_4$	Ber.	C 53,36	H 6,67	N 31,09
	Gef.	„ 52,10	„ 6,84	„ 29,47.

Benzyliden-Derivat. 0,5 g des Pyrrols wurden in wenig Benzaldehyd und 10-proc. NaOH aufgeschlämmt und über freier Flamme aufgekocht. Dann wird die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit 10-proc. Natronlauge aufgenommen und filtriert. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 197°.

5,310 mg Subst.: 15,420 mg CO_2, 2,975 mg H_2O. — 3,423 mg Subst.: 0,206 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{14}H_{13}NO$	Ber.	C 79,64	H 6,16	N 6,53
	Gef.	„ 79,20	„ 6,27	„ 6,69.

Bromierung von 2-Methyl-5-acetylpyrrol.

a) Mit 2 Mol Brom. 1,23 g Pyrrol und 10 ccm Eisessig wurden unter guter Wasserkühlung langsam mit 6,4 ccm 50 proc. Bromlösung in Eisessig versetzt, dann vollständig abdunsten lassen, der Rückstand oft mit CCl_4 ausgekocht und dieser wieder abgedunstet. Bei 3maligem Auskochen dieses Rückstandes mit Ligroin blieb ein Rückstand vom Zersetzungspunkt gegen 200°. Das in Lösung gegangene wurde wieder abgedunstet und mit Ligroin ausgekocht; es bleibt nochmals ein gleicher

Digitized by Google

Rückstand. Dieses ist der Tribromkörper, der aus Aceton oder viel Chloroform + etwas Petroläther umkrystallisiert wird. Zersetzungspunkt sehr unscharf.

4,751 mg Subst.: 4,100 mg CO_2, 0,850 mg H_2O. — 7,431 mg Subst.: 11,673 mg AgBr. — 3,410 mg Subst.: 0,135 ccm N (20°, 723 mm).

$C_7H_6NOBr_3$	Ber.	C 23,33	H 1,68	N 3,89	Br 66,67
	Gef.	„ 23,53	„ 2,00	„ 4,39	„ 66,85.

Der in Ligroin leicht lösliche Körper wurde mit dem Tribromkörper identifiziert.

b) Mit 3 Mol Brom. 1,23 g wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 9,6 ccm 50-proc. Bromlösung in Eisessig langsam unter geringer Kühlung versetzt; Temperatur bis 50°. Nach kurzem Stehen fiel ein krystallisierter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit etwas Eisessig und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 2,45 g. Nach Umkrystallisieren aus CCl_4 oder Ligroin Schmelzp. 161°. Lange weiße Nadeln oder derbe Masse.

4,585 mg Subst.: 4,770 mg CO_2, 1,110 mg H_2O. — 3,415 mg Subst.: 0,168 ccm N (21,5°, 717 mm). — 9,799 mg Subst.: 13,152 mg AgBr.

$C_7H_7NOBr_2$	Ber.	C 29,90	H 2,51	N 4,81	Br 56,73
	Gef.	„ 28,37	„ 2,71	„ 5,38	„ 57,11.

Azofarbstoffe aus 2-Methyl-5-äthylpyrrol.

Man schüttelt eine verdünnte ätherische Lösung von 2-Methyl-5-äthylpyrrol mit 0,5 n-Toludiazoniumchloridlösung mit 1 Mol HCl-Überschuß; aus der orangeroten Lösung scheiden sich bald Krystalldrusen ab. Nach kurzem Stehen in Eis wird abfiltriert und aus Benzol, Chloroform–Äther oder Eisessig–Äther umkrystallisiert. Zersetzungspunkt 178°.

5,107 mg Subst.: 11,830 mg CO_2, 3,315 mg H_2O. — 3,627 mg Subst.: 0,519 ccm N (21,5°, 723 mm). — 5,075 mg Subst.: 2,715 mg AgCl.

$C_{14}H_{16}N_3Cl$	Ber.	C 63,75	H 6,88	N 15,93	Cl 13,45
	Gef.	„ 63,17	„ 7,26	„ 15,78	„ 13,23.

Mit 0,5 n-Benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit 1 Mol HCl-Überschuß entstand wie oben der homologe Azofarbstoff. Aus Eisessig umkrystallisiert verfilzte gelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 174° (sehr unscharf).

3,660 mg Subst.: 8,415 mg CO_2, 2,305 mg H_2O. — 3,210 mg Subst.: 0,505 ccm N (21°, 717 mm). — 3,444 mg Subst.: 1,935 mg AgCl.

$C_{19}H_{16}N_3Cl$	Ber.	C 62,50	H 6,47	N 16,82	Cl 14,21
	Gef.	„ 62,70	„ 7,03	„ 17,23	„ 13,76.

Der Farbstoff mit Diazobenzolsulfonsäure krystallisiert gut und schmilzt zwischen 240 und 250°. Bei 100° über P_2O_5 zur Konstanz getrocknet.

Digitized by Google

6,407 mg Subst.: 0,814 ccm N (14°, 717 mm). — 0,1112 g Subst.: 0,0892 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{15}O_3N_3S$ (Monoazofarbstoff)

Ber. N 14,33 S 10,92 Gef. N 14,24 S 11,02.

Bromierung von 2-Methyl-4-carbäthoxy-5-acetylpyrrol.

a) Mit 2 Mol Brom. 1 g Ester wird in 3 ccm Eisessig gelöst und allmählich 1,24 g Brom zutropfen lassen. Das Dibromprodukt schmilzt aus Eisessig umkrystallisiert bei 185°.

3,872 mg Subst.: 4,855 mg CO_2, 1,340 mg H_2O. — 4,288 mg Subst.: 0,158 ccm N (20°, 720 mm). — 9,112 mg Subst.: 9,719 mg AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3NBr_2$	Ber.	C 33,99	H 3,11	N 3,96	Br 45,32
	Gef.	„ 34,19	„ 3,87	„ 4,09	„ 45,39.

b) Mit 3 Mol Brom. 1 g Ester wird in 3 ccm Eisessig gelöst und allmählich 2,48 g Brom zutropfen lassen. Weiße Prismen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 165°.

4,356. 4,683 mg Subst.: 4,495, 4,770 mg CO_2, 1,215, 1,085 mg H_2O. — 4,166, 3,717 mg Subst.: 0,148 (20°, 720 mm), 0,120 (19°, 723 mm) ccm N. — 9,114, 9,895 mg Subst.: 11,940, 13,94 mg AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3NBr_3$

Ber.	C 27,78	H 2,33	N 3,24	Br 55,56
Gef.	„ 28,09, 27,78	„ 3,12, 2,59	„ 3,92, 3,59	„ 55,75, 55,65.

2,5-Heptandion-dioxim.

Das durch Reduktion von 2-Methyl-5-acetylpyrrol nach Wolff-Kishner erhaltene Iso-opsopyrrol wird in wenig Alkohol mit 2 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol Natriumcarbonat auf dem Wasserbad 7 Stunden erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert, die wäßrige Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Sättigung mit Kohlendioxyd wird wieder ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Durchsichtige lange Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Umkrystallisiert aus Äther.

4,410 mg Subst.: 8,695 mg CO_2, 3,475 mg H_2O. — 2,531 mg Subst.: 0,392 ccm (18°, 721 mm).

$C_7H_{14}N_2O_2$	Ber.	C 53,30	H 8,86	N 17,72
	Gef.	„ 53,77	„ 8,82	„ 17,24.

Digitized by Google

2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol.

Zu einer Grignardlösung von 2,7 g Magnesium und 12 g Äthylbromid wird im Verlauf einer Stunde eine ätherische Lösung von 12 g 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol gegeben, dann nach kurzem Aufkochen über Nacht stehen gelassen. Hierauf werden 13,2 g Acetylbromid in Äther gelöst allmählich zufließen gelassen und wieder nach kurzem Aufkochen 7 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird mit konz. Ammonchloridlösung zersetzt. Ausbeute 8,1 g reines aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt. Schmelzp. 152°.

Phenylhydrazon. 1 g Pyrrol wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, dazu 0,6 g Phenylhydrazin gegeben und mit einigen Tropfen Eisessig ½ Stunde gekocht. Beim Einengen der Lösung scheidet sich der Körper in weißen Nadeln ab. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert 0,6 g vom Schmelzp. 144°.

3,490 mg Subst.: 8,565 mg CO_2, 2,045 mg H_2O.

$C_{16}H_{19}O_2N_3$ Ber. C 67,27 H 6,67 Gef. C 66,93 H 6,55.

Oxim. 1 g Pyrrol wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin in 2 ccm Wasser und 1 g KOH in 1 ccm Wasser versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Dann gießt man in etwa 30 ccm Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. 2mal aus Eisessig umkrystallisiert 0,1 g vom Schmelzp. 191°.

5,075 mg Subst.: 10,585 mg CO_2, 2,970 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 57,08 H 6,66 Gef. C 56,88 H 6,55.

Hydrazon. 1 g wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst. Dazu wurden 0,5 ccm Hydrazinhydrat gegeben, kurze Zeit aufgekocht und dann stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Hydrazon ab. Umkrystallisiert aus Alkohol 0,8 g vom Schmelzp. 116°.

5,512 mg Subst.: 11,490 mg CO_2, 3,400 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}N_2O_2$ Ber. C 57,48 H 7,18 Gef. C 56,85 H 6,90.

Bromierung. 0,5 g 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und 0,05 ccm Brom (= 1 Mol Br) zugegeben. Nach einigen Stunden krystallisierte der Körper aus. Aus Eisessig umkrystallisiert 0,05 g vom Schmelzp. 214°.

Auf die gleiche Weise wurden 0,5 g Pyrrol mit 0,1 ccm (= 2 Mol Br) und mit 0,15 ccm (= 3 Mol Br) Brom bromiert. Dabei steigerte sich die Ausbeute. Der Schmelzpunkt war jeweils 214°. Der Mischschmelzpunkt der drei Bromprodukte ergab keine Depression.

Digitized by Google

4,045 mg Subst.: 5,145 mg CO_2, 1,240 mg H_2O. — 6,328 mg Subst. 6,750 mg AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2NBr_2$	Ber.	C 33,99	H 3,11	Br 45,32
	Gef.	„ 34,95	„ 3,45	„ 45,89.

Tripyrrylmethan aus 2-Äthylpyrrol.

5 g 2-Äthylpyrrol in 50 ccm Äther werden mit einer Grignard-Lösung aus 6,6 g Äthylbromid und 1,5 g Magnesium in 50 ccm Äther 4 Stunden gekocht, dann 10 ccm frisch gereinigter Ameisensäureäthylester in 50 ccm Äther zugegeben und über Nacht gekocht. Der Ätherauszug krystallisiert sofort und wird aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 162° (korr.). Mit konz. Bromwasserstoff Rotfärbung.

4,577 mg Subst.: 12,955 mg CO_2, 3,210 mg H_2O. — 3,079 mg Subst.: 0,410 ccm (17°, 711 mm).

$C_{19}H_{25}N_3$	Ber.	C 77,22	H 8,55	N 14,23
	Gef.	„ 77,20	„ 7,84	„ 14,38.

2-Äthyl-5-formylpyrrol.

1 g Triäthyl-tripyrrylmethan wurden in 10 ccm Alkohol 2 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Es resultierte ein braun gefärbtes Öl, das bald erstarrte. Der Rückstand wurde mit Petroläther ausgezogen, wobei aus ihm ein Körper vom Schmelzpunkt 52° in weißen Nadeln krystallisierte.

5,260 mg Subst.: 13,185 mg CO_2, 3,595 mg H_2O. — 3,860 mg Subst.: 0,399 ccm N (18°, 706 mm).

C_7H_9ON	Ber.	C 68,32	H 7,22	N 11,35
	Gef.	„ 68,36	„ 7,65	„ 11,26.

2-Methyl-5-formylpyrrol.

In analoger Weise wie bei 2-Äthylpyrrol wurde 2-Methylpyrrol mit Grignardlösung und Ameisensäure-Äthylester behandelt, wobei aus dem Äther ein Körper vom Schmelzp. 70° resultierte. Umkrystallisiert aus Petroläther.

4,628 mg Subst.: 11,175 mg CO_2, 2,870 mg H_2O. — 2,690 mg Subst.: 0,308 ccm N (16°, 726 mm).

C_6H_7ON	Ber.	C 66,04	H 6,42	N 12,85
	Gef.	„ 65,85	„ 6,94	„ 12,92.

Digitized by Google

Oxim. Das Pyrrol wurde in Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreiem Natriumcarbonat einige Zeit gekocht. Heiß filtriert und der Alkohol eingeengt. Dabei krystallisiert das Oxim in weißen Nadeln aus. Schmelzp. 153°.

4,234 mg Subst.: 6,900 mg CO_2, 1,800 mg H_2O, 1,009 mg Asche.
$C_6H_7N_2O$ Ber. C 58,02 H 6,62 Gef. C 58,30 H 6,26.

Das Pyrrol wurde nach Wolff-Kishner reduziert und das resultierende Öl in Äther mit wäßriger Diazobenzolsulfosäure versetzt. Dabei resultierte ein orangefarbener Azofarbstoff, der mit dem von Bartholomäus dargestellten identisch war.

2-Äthylpyrrol.

55 g 2-Acetylpyrrol[1]) werden mit einem Gemisch von 39 g Natrium in 516 ccm Alkohol und 39 ccm Hydrazinhydrat im Autoclaven 12 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wird der Alkohol abdestilliert und das Pyrrol mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wird mit Äther ausgezogen, der Äther mit Glaubersalz getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Pyrrol wurde bei 68°, 14 mm rectifiziert. Ausbeute 26,5 g = 55 Proc. d. Th.

2-Äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Zu 9,5 g 2-Äthylpyrrol in 20 ccm Äther wird eine Grignardlösung von 2,5 g Magnesium in 15 g Jodmethyl und 20 ccm Äther gegegeben und eine Stunde gekocht. Hierauf wird abermals in 20 ccm Äther 10,5 g Chlorkohlensäureester zutropfen lassen. Nach 1stündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch mit kalt gesättigter Ammonchloridlösung zersetzt. Der Ätherauszug wird mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdampfen im Vakuum fraktioniert. Das Pyrrol geht bei 134° bei 15 mm über. Schmelzp. 48°.

4,559 mg Subst.: 10,835 mg CO_2, 2,970 mg H_2O. — 4,050 mg Subst.: 0,294 ccm N (18°, 721 mm).

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,68	H 7,79	N 8,37
	Gef.	„ 64,82	„ 7,29	„ 8,08.

α-Äthylpyrrol-α'-carbonsäureamid.

Das 2-Äthyl-5-carbäthoxypyrrol wurde mit gesättigtem Ammoniak im Bombenrohr 12 Stunden bei 150—165° erhitzt. Nach Abdampfen des Ammoniak krystallisiert das Amid als weißer Körper aus. Umkrystallisiert aus Wasser Schmelzp. 112°.

4,021 mg Subst.: 8,930 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 3,100 mg Subst.: 0,575 ccm N (21°, 724 mm).

$C_7H_{10}N_2O$	Ber.	C 60,84	H 7,31	N 20,28
	Gef.	„ 60,57	„ 7,51	„ 20,12.

[1]) B. Oddo, C. 1909, 914.

Digitized by Google

Friedel-Crafftsche Reaktion mit 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol (IX).

Zu 9 g Pyrrol, die in 90 g Schwefelkohlenstoff gelöst sind, werden unter Eiskühlung 14 g Aluminiumchlorid und 23,4 g Acetylchlorid gegeben. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird vorsichtig der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende, stark rot gefärbte Masse mit 50 ccm Alkohol aufgenommen und vom Rückstand abfiltriert. Aus der Lösung wurde mit Wasser das 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol vom Schmelzp. 152° gewonnen. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Dunkel gefärbte Nadeln. Zersetzungsp. 194°.

4,568 mg Subst.: 10,315 mg CO_2, 2,535 mg H_2O. — 3,489 mg Subst.: 0,235 ccm N (20°, 710 mm). — 4,850 mg Subst.: 0,840 mg Ag Cl.

$C_{40}H_{48}O_{10}N_4Cl$	Ber.	C 61,67	H 6,17	N 7,19	Cl 4,49
	Gef.	„ 61,58	„ 6,21	„ 7,33	„ 4,29.

Mol-Gewichtsbestimmung nach Rast: Einwage 49,92 mg Campher und 3,035 mg Substanz; $\Delta = 7°$.

$C_{20}H_{24}O_5O_2Cl_{0.5}$ Ber. 390 Gef. 382.

Chalkonderivat des 2-Acetylpyrrols mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

2,18 g α-Acetylpyrrol und 3,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mit 35 ccm 10-proc. Kalilauge etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; das gebildete Öl erstarrt über Nacht, es wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Sprit nochmals umkrystallisiert. Intensiv orange gefärbte Nadeln. Schmelzp. 206° (korr.).

4,610 mg Subst.: 12,650 mg CO_2, 2,715 mg H_2O. — 3,170 mg Subst.: 0,343 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$	Ber.	C 74,95	H 6,63	N 11,66
	Gef.	„ 74,84	„ 6,59	„ 11,84.

Digitized by Google

Über ein neues Verfahren zur Darstellung von 2-Chlorpyridinen;

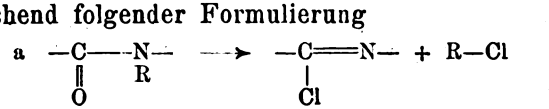
von *C. Räth.*

IX. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 13. Februar 1931.)

Die bereits im Jahre 1897 von E. Fischer[2]) gemachte Beobachtung, daß Verbindungen mit der Atomgruppierung a bei der Einwirkung von Phosphorhalogeniden unter Abspaltung von Halogenalkyl in ungesättigte Verbindungen entsprechend folgender Formulierung



übergehen, veranlaßte O. Fischer[3]) mit Erfolg zu untersuchen, ob diese Reaktion auch bei N-Alkyl-2-pyridonen und N-Alkyl-2-chinolonen unter Bildung von 2-Chlor-pyridin bzw. 2-Chlor-chinolin statthat.

Ein neuer im großen Maßstabe leicht durchführbarer Weg für die Gewinnung von N-Methyl-pyridon[4]) gab nun die Veranlassung, zu versuchen, das für die Darstellung großer Mengen nicht sehr bequeme und auch kostspielige PCl_5 durch leichter zugängliche Chlorierungsmittel zu ersetzen. Während der Zusammenarbeit von Binz und mir mit dem Forschungslaboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt[5]) gelang es dann dort Herrn Vieweg,

[1]) VIII. Mitt. A. 484, 52 (1930). [2]) B. 30, 3010 (1897).
[3]) B. 31, 611 (1898); 32, 1298, 1309 (1899),
[4]) Worüber später noch berichtet werden soll.
[5]) Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil bereits im Jahre 1926 durchgeführt. Die Resultate werden aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht. Schweiz. Pat. 132026 (Deutsch. Prior. v. 3. XII. 26); Schweiz.Pat. 134618 (Deutsch. Prior. v. 14. IV. 27!).

Digitized by Google

das N-Methyl-2-oxopyridin durch Behandeln mit *Phosgen* in 2-Chlorpyridin zu überführen. Auf Grund dieser Beobachtung untersuchte ich die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion, und zwar nach folgenden Gesichtspunkten:

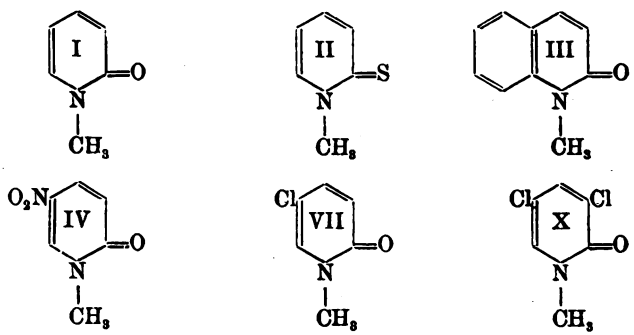
1. Übt die Größe des am Stickstoff befindlichen Radikals bei diesen Reaktionen einen maßgebenden Einfluß aus?

2. Sind solche N-Alkyl-2-oxo-pyridine, die noch andere Kernsubstituenten, wie z. B. die Nitrogruppe oder Halogene tragen, ohne Nebenreaktionen wie z. B. einer weiteren Halogenisierung bzw. Austausch von Jod oder Brom gegen Chlor der oben geschilderten Umsetzung zugänglich?

3. Reagieren N-Alkyl-2-pyridone, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, wie z. B. beim N-Methyl-2-thiopyridon[1]) (II) in gleicher Weise?

Des weiteren wurde noch versucht, ob auch das Thionylchlorid für die genannte Reaktion geeignet ist.

Zur Beantwortung der oben gestellten Fragen wurden die entsprechenden Umsetzungen mit folgenden Verbindungen vorgenommen:



[V: C_2H_5; VI: $CH_2 \cdot C_6H_5$.]
[VIII: Br; IX: J.]
[XI und XII analog X, statt Cl: Br und J.]

Während von diesen die Verbindungen I—VI und IX bereits bekannt waren[2]), mußten die Substanzen VII, VIII,

[1]) B. 33, 3359 (1900).

[2]) Dissertation Schlottmann, Berlin 1928; A. 484, 52 (1930); B. 33, 3359 (1900); D.R.P. 506425.

Digitized by Google

X, XI und XII neu dargestellt werden. Sie wurden gewonnen durch die Umsetzung der Kalisalze der entsprechenden Pyridone mit dem betreffenden Halogenalkylen. Über die Darstellung der erforderlichen Halogenpyridone wird demnächst berichtet werden.

Durch die Einwirkung von Phosgen wurden die Verbindungen I—XII in die entsprechenden α-Chlorpyridine umgewandelt.

Über den Verlauf der Reaktion ist zu sagen, daß die Abspaltung des Alkylrestes unter sehr guten Ausbeuten an den entsprechenden 2-Halogen-pyridinen erfolgt.

Die Art der Einwirkung des Phosgens bleibt hierbei ohne nennenswerten Einfluß. Bei größeren Mengen ließ sich die Reaktion z. B. sehr gut durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in die Schmelze der N-Alkylpyridone durchführen. Bei kleineren Mengen empfiehlt es sich dagegen, im geschlossenen Rohr unter Anwendung von Phosgenlösungen zu arbeiten.

Die Größe und Art des am Stickstoff befindlichen Alkylrestes scheint völlig belanglos zu sein; denn bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen wurden weder Unterschiede im Reaktionsverlauf noch wesentliche Schwankungen an den Ausbeuten beobachtet. Kernsubstituenten, wie z. B. Brom und Jod und vor allem auch die NO_2-Gruppe übten keinen störenden Einfluß aus. Insbesondere wurde keine weitergehende Chlorierung beobachtet.

Als besonders interessant ist hervorzuheben, daß auch das N-Methyl-2-thiopyridon in glatter Weise bei der Einwirkung von Phosgen 2-Chlorpyridin liefert.

Der Versuch, das Phosgen durch das handlichere Thionylchlorid zu ersetzen, lieferte nur in einigen Fällen befriedigende Ausbeuten, wie z. B. beim N-Methyl-2-oxo-5-nitropyridin. In einigen Fällen tritt die Chlorierungsfähigkeit des Thionylchlorids so stark hervor, daß nicht nur nicht unter Intaktbleiben der N-Alkyl-2-oxogruppe lediglich ein Austausch von Kernwasserstoff gegen Halogen eintritt, sondern daß unter Eintritt von Chlor das kern-

Digitized by Google

ständige Brom oder Jod ganz oder teilweise verdrängt wird.

Der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* danke ich für die Überlassung von Ausgangsmaterialien und Herrn Dr. Garthe für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

1. *N-Methyl-2-oxo-5-chlor-pyridin* (VII).

Zu einer siedenden Lösung von 45 g 2-Oxy-5-chlorpyridin und 20 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm absolutem Alkohol gibt man allmählich 45 g Jodmethyl. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden im Sieden gehalten. Nach Entfernen des ausgeschiedenen Kaliumjodids und Entfernen des Alkohols wird der Rückstand mit heißem Benzol ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand gibt bei der Fraktionierung unter 15 mm Druck ein helles, zwischen 153—155° siedendes Öl, das in der Vorlage krystallin erstarrt. Ausbeute: 80 Proc. der Theorie. Aus Äther–Petroläther erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 44—45°. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther.

2,586 mg Subst.: 4,766 mg CO_2, 1,040 mg H_2O.
C_6H_6ONCl Ber. C 50,17 H 4,21 Gef. C 50,27 H 4,50.

2. *N-Methyl-2-oxo-5-brom-pyridin* (VIII).

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 25 g des Kaliumsalzes des 2-Oxy-5-brom-pyridin gibt man allmählich äquimolekulare Mengen Jodmethyl. Die Weiterverarbeitung erfolgt nach 1. Aus den vereinigten Benzolauszügen erhält man beim Fraktionieren im Vakuum das N-Methyl-2-oxo-5-brom-pyridin als eine farblose, unter 12 mm Druck bei 157° siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 75 Proc. der Theorie. Aus Äther-Petroläther wird die Verbindung in langen filzigen Nadeln vom Schmelzp. 53° erhalten. Löslichkeit wie bei 1.

3,558 mg Subst.: 5,012 mg CO_2, 1,056 mg H_2O.
C_6H_6ONBr Ber. C 38,30 H 3,21 Gef. C 38,41 H 3,32.

3. *N-Methyl-2-oxo-3,5-dichlorpyridin* (X).

Zu einer siedenden Lösung von 30 g 2-Oxy-3,5-dichlorpyridin und 11 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm absolutem Alkohol werden 27 g

Digitized by Google

Jodmethyl tropfenweise hinzugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch 3 Stunden im Sieden erhalten. Darauf wird das ausgeschiedene Kaliumjodid abfiltriert und das Filtrat auf etwa 50 ccm eingeengt. Der beim Erkalten sich abscheidende Krystallbrei wird nach Zusatz von Wasser abgesaugt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 142°; Ausbeute etwa 80 Proc. der Theorie. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, mäßig löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol.

3,911 mg Subst.: 0,264 ccm N (22°, 754 mm). — 0,1100 g Subst.: 0,1795 g AgCl.

$C_6H_5ONCl_2$ Ber. N 8,06 Cl 40,78 Gef. N 7,74 Cl 40,37.

4. *N-Methyl-2-oxo-3,5-dibrompyridin* (XI).

Zu einer siedenden Lösung von 28 g 2-Oxy-3,5-dibrompyridin und 6,7 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm absolutem Alkohol werden allmählich 17 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach 3stündigem weiteren Kochen scheidet sich bei dem Erkalten das Reaktionsprodukt in langen Nadeln aus. Durch Zugabe von Wasser wird das ausgeschiedene Jodkali in Lösung gebracht, wobei gleichzeitig noch weitere Mengen des Reaktionsproduktes ausgefällt werden. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 182°; Ausbeute 90 Proc. der Theorie. Löslichkeit etwa wie bei X.

3,429 mg Subst.: 3,398 mg CO_2, 0,753 mg H_2O.

$C_6H_5ONBr_2$ Ber. C 26,97 H 1,89 Gef. C 27,03 H 1,87.

5. *N-Methyl-2-oxo-3,5-dijodpyridin* (XII).

Zu einer siedenden Lösung von 6,7 g Kaliumhydroxyd und 400 ccm Alkohol werden 40 g 2-Oxy-3,5-dijodpyridin hinzugegeben. Zu dem hierbei entstehenden Krystallbrei des schwer löslichen Kalisalzes fügt man langsam 16,5 g Jodmethyl. Nach anfänglicher Lösung erstarrt der Kolbeninhalt nach kurzer Zeit zu filzigen Nadeln. Der Niederschlag wird vom abgeschiedenen Kaliumjodid durch Zugabe von Wasser befreit und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 227° in annähernd quantitativer Ausbeute.

0,3160 g Subst.: 0,2313 g CO_2, 0,0386 g H_2O. — 4,273 mg Subst.: 0,142 ccm N (20°, 764 mm). — 0,2313 g Subst.: 0,3006 g AgJ.

$C_6H_5ONJ_2$	Ber.	C 19,95	H 1,40	N 3,88	J 70,32
	Gef.	„ 19,96	„ 1,36	„ 3,89	„ 70,25.

Digitized by Google

6. *2-Chlor-pyridin.*

a) Aus N-Methyl-2-oxo-pyridin. Im Einschlußrohr werden 5,5 g N-Methyl-2-oxo-pyridin in 10 ccm Toluol gelöst und vorsichtig mit 25 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung versetzt. Nach $4^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 170° entweichen beim Öffnen der Bombe reichliche Mengen Gas, die mit grünlicher Flamme verbrennen (Methylchlorid). Der Inhalt des Rohres wird 2mal mit 25 ccm konz. Salzsäure ausgeschüttelt, und die wäßrige Lösung nach dem Abstumpfen mit Soda der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das übergegangene Chlorpyridin wird ausgeäthert und fraktioniert. Man erhält bei einem Siedep. 168° etwa 75 Proc. der theoretischen Ausbeute.

0,1988 g Subst.: 0,2516 g AgCl.

C_5H_4NCl Ber. Cl 31,24 Gef. Cl 31,31.

b) Aus N-Methyl-2-thiopyridon. 4,2 g N-Methyl-2-thiopyridon werden mit 15 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entweichen Gase, die anfangs mit grünlicher Flamme (Chlormethyl), später mit bläulicher Flamme (Kohlenoxysulfid) verbrennen. Der Bombeninhalt, der unter Dunkelfärbung zum Teil zersetzt ist, wird, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute etwa 50 Proc. der Theorie. Siedep. 168°.

7. *2-Chlorchinolin.*

5,3 g N-Methyl-2-oxo-chinolin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4 Stunden auf 180° im Einschlußrohr erhitzt. Das Toluol wird sodann bei 40° im Vakuum abdestilliert, und der in etwas Aceton aufgenommene Rückstand nach Zusatz von Wasser der Wasserdampfdestillation unterzogen. Es geht hierbei ein helles Öl über, das in der Vorlage auf Eis erstarrt und mit Äther aufgenommen wird. Beim langsamen Eindunsten der ätherischen Lösung im Vakuum hinterbleibt das 2-Chlorchinolin in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 37—38° in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. der Theorie.

3,759 mg Subst.: 9,006 mg CO_2, 1,273 mg H_2O. — 7,609 mg Subst.: 0,55 ccm N (24°, 759 mm). — 0,2160 g Subst.: 0,1900 g AgCl.

C_9H_6NCl	Ber.	C 66,04	H 3,79	N 8,56	Cl 21,68
	Gef.	„ 65,35	„ 3,71	„ 8,29	„ 21,76.

Digitized by Google

8. *2-Chlor-5-nitro-pyridin.*

a) Aus N-Methyl-2-oxo-5-nitro-pyridin. 12 g N-Methyl-2-oxy-5-nitro-pyridin werden im Ölbad geschmolzen und in die Schmelze bei einer Badtemperatur von etwa 200° gasförmiges Phosgen in nicht zu starkem Strome eingeleitet. Unter sofortigem Beginn der Umsetzung scheiden sich an den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes reichliche Mengen des gebildeten 2-Chlor-5-nitro-pyridins ab. Um ein Verstopfen der Apparatur zu vermeiden, ist es erforderlich, den Phosgenstrom so langsam wie möglich zu leiten und gegebenenfalls das Sublimat herunterzuschmelzen. Die Regulierung des Phosgenstromes bedarf besonderer Sorgfalt, damit nicht durch einen zu starken Strom namhafte Mengen des äußerst flüchtigen 2-Chlor-5-nitro-pyridins durch die Abzugsleitungen hindurchgehen. Das Reaktionsprodukt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei erhält man das 2-Chlor-5-nitro-pyridin als einen feinen, weißen, krystallinen Körper vom Schmelzp. 107° in nahezu quantitativer Ausbeute. Es erweist sich in allen Eigenschaften mit dem bereits in der Literatur beschriebenen Produkt als identisch.[1])

b) Aus N-Äthyl-2-oxo-5-nitro-pyridin. 5,6 g N-Äthyl-2-oxo-5-nitro-pyridin werden mit 20 ccm 20proc. Phosgenlösung 4½ Stunden auf 170° erhitzt. Die beim Öffnen der Bombe entweichenden Gase verbrennen mit der grüngesäumten Flamme des Chloräthyls. Nach dem Verjagen des Toluols im Vakuum wird der Rückstand zur weiteren Reinigung zweckmäßig der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das gebildete 2-Chlor-5-nitro-pyridin in einer Ausbeute von etwa 90 Proc. der Theorie erhalten wird.

c) Aus N-Benzyl-2-oxo-5-nitro-pyridin. 7,7 g N-Benzyl-2-oxo-5-nitro-pyridin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4½ Stunden im Einschlußrohr auf 170° erhitzt. Von der klaren Lösung wird das Toluol im Vakuum abdestilliert, wobei die letzten Anteile besonders aufgefangen werden. Sie riechen intensiv nach Benzylchlorid und werden zum Nachweis desselben mit einigen Tropfen Dimethylanilin versetzt. Nach eintägigem Stehen haben sich Krystalle abgesetzt, die sich leicht in Wasser lösen und den Schmelzp. 110° des Benzyl-phenyl-dimethyl-ammoniumchlorids[2]) zeigen.

Der obenerwähnte Rückstand wird nach Aufnahme in etwas

[1]) C. **1915**, I, 1066. [2]) B. **10**, 2079 (1876).

Digitized by Google

Aceton mit Wasser versetzt und darauf das entstandene 2-Chloro-5-nitropyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute fast quantitativ.

9. *2,5-Dichlorpyridin.*

4,8 g N-Methyl-2-oxo-5-chlor-pyridin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4½ Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Toluols im Vakuum wird der Rückstand unter Zusatz von etwas Sodalösung der Wassserdampfdestillation unterworfen. Das gebildete 2,5-Dichlorpyridin scheidet sich dabei bereits im Kühler in weißen Krystallen vom Schmelzp. 60° in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. der Theorie ab. Aus der wäßrigen Lösung des Destillierkolbens konnte etwas unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

5,202 mg Subst.: 0,427 ccm N (24°, 764 mm).

$C_5H_3NCl_2$ Ber. N 9,47 Gef. N 9,48.

10. *2-Chlor-5-brom-pyridin.*

6,3 g N-Methyl-2-oxo-5-brom-pyridin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4⅓ Stunden auf 170° im Bombenrohr erhitzt. Von dem Röhreninhalt, der zum Teil auskrystallisiert ist, wird das Toluol bei 40° im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von etwas Soda der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht ein weißer krystalliner Körper über, der aus wäßrigem Alkohol zu perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 71° umkrystallisiert wird. Ausbeute 50 Proc. Aus der wäßrigen Lösung des Destillierkolbens kann nach Eindampfen und Ausäthern unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

4,948 mg Subst.: 0,312 ccm N (23°, 763 mm).

C_5H_3NClBr Ber. N 7,38 Gef. N 7,30.

11. *2-Chlor-5-jod-pyridin.*

4,7 g N-Methyl-2-oxo-5-jod-pyridin werden mit 15 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 4 Stunden auf 150° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 10. Aus Methylalkohol glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 98°, Ausbeute etwa 60 Proc. der Theorie.

6,081 mg Subst.: 0,299 ccm N (24°, 759 mm).

C_5H_3NClJ Ber. N 5,85 Gef. N 5,64.

12. *2,3,5-Trichlorpyridin.*

5,9 g N-Methyl-2-oxo-3,5-dichlor-pyridin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 3 Stunden auf 150° im Einschlußrohr erhitzt. Aus Äther–Petroläther wird das mit Dampf abgeblasene Produkt beim langsamen Verdunsten in langen breiten Nadeln vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 49—50° in einer Ausbeute von etwa 90 Proc. der Theorie erhalten.

5,458 mg Subst.: 0,350 ccm N (24°, 761 mm).
$C_5H_2NCl_3$ Ber. N 7,68 Gef. N 7,88.

13. *2-Chlor-3,5-dibrompyridin.*

5,4 g N-Methyl-2-oxy-3,5-dibrom-pyridin werden mit 20 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung 3 Stunden auf 150° erhitzt. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 43°, die mit dem durch Chlorieren von 2-Oxy-3,5-dibrompyridin mittels Phosphoroxychlorid erhaltenem Produkt keine Depression ergeben. Ausbeute etwa 90 Proc. der Theorie.

5,058 mg Subst.: 0,232 ccm N (24°, 753 mm).
$C_5H_2NClBr_2$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,22.

14. *2-Chlor-3,5-dijodpyridin.*

7,22 g N-Methyl-2-oxo-3,5-dijodpyridin werden mit 15 ccm 20-proc. toluolischer Phosgenlösung $4^1/_2$ Stunden auf 180° erhitzt. Beim Eindampfen der tiefbraunen Lösung im Vakuum gehen reichliche Mengen abgespaltenes Jod über. Der in Aceton aufgenommene Rückstand wird nach Zusatz von Wasser mit Wasserdampf übergetrieben, wobei anfangs ein helles Öl übergeht. Die Destillation wird so lange fortgesetzt bis sich Krystalle im Kühlerrohr abscheiden. Der zweite und größte Anteil geht nur langsam über und wird besonders aufgefangen. Aus Alkohol krystallisiert die so gewonnene Substanz in derben farblosen Blättchen vom Schmelzp. 72—73° in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. der Theorie.

Der ölige Anteil der Wasserdampfdestillation gibt bei der Fraktionierung im Vakuum einen öligen, sich bald bräunenden Vorlauf (bis 160° bei 15 mm), der den charakteristischen Geruch des 2,3,5-Trichlorpyridins zeigt, aus dem kein einheitliches Produkt erhalten wird. Die zweite Fraktion bis 170° erstarrt in der Vorlage und ist identisch mit dem Hauptprodukt.

6,867 mg Subst.: 0,216 ccm N (24°, 754 mm). — 0,1972 g Subst.: 0,3328 g Halogensilber = 0,0778 g AgCl + 0,255 g AgJ.

$C_5H_2NClJ_2$	Ber.	N 3,83	Cl 9,71	J 69,48
	Gef.	„ 3,58	„ 9,77	„ 69,88.

15. *2-Chlor-5-nitro-pyridin aus N-Methyl-2-oxo-5-nitro-pyridin und Thionylchlorid.*

5 g N-Methyl-2-oxo-5-nitro-pyridin werden mit 5 g Thionylchlorid 4 Stunden auf 150° erhitzt. Das durch weitgehende Verharzung dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird

Digitized by Google

der Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei sich das *2-Chlor-5-nitro-pyridin* vom Schmelzp. 107° in einer Ausbeute von etwa 25 Proc. in der Vorlage ansammelt.

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf N-Methyl-2-oxo-5-chlor-pyridin wurde in genügender Menge *N-Methl-2-oxo-3,5-dichlorpyridin* (glänzende Blättchen vom Schmelzp. 142°) erhalten. Dieselbe Verbindung isolierte man auch bei der Reaktion der entsprechenden 5-Bromverbindung.

4,667 mg Subst.: 0,324 ccm N (20°, 754 mm). — 0,2190 g Subst.: 0,3622 g AgCl.

C_6H_5ONCl Ber. N 8,06 Cl 40,78 Gef. N 7,91 Cl 40,83.

Über die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde;

von *F. G. Fischer, H. Düll* und *J. L. Volz.*

[Aus den chemischen Laboratorien der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München und der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 18. Februar 1931.)

Die Untersuchungen von C. Harries haben an zahlreichen Beispielen gezeigt, daß die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte organische Verbindungen unter Anlagerung des ganzen Ozonmoleküls „Ozonide" $R.O_3$ liefert. Im Gegensatz hierzu wurden die weniger genau erforschten „Oxydationen" gesättigter Substanzen meistens so gedeutet, daß Ozon unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff nur mit einem Sauerstoffatom einwirkt.

Die Ozonisation der Äther[1]) führt jedoch im wesentlichen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu Aldehyden und Estern:

[1]) F. G. Fischer, A. 476, 233 (1929).

Digitized by Google

$$\text{I}\quad R.CH_2.O.CH_2.R + O_3 \begin{cases} \nearrow H_2O_2 + R.CO.O.CH_2.R \\ \searrow H_2O_2 + 2\,R.CHO \end{cases},$$

die primärer Alkohole zu Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyden:

$$\text{II}\quad R.CH_2OH + O_3 \longrightarrow H_2O_2 + R.CHO.$$

Den formulierten Umsetzungen gemeinsam ist die hydrierende Aufspaltung des Ozonmoleküls zu Wasserstoffsuperoxyd und die Anlagerung des dritten Ozonsauerstoffs an den organischen Rest.

Am Beispiel der Aldehyde, die nach Ozonisation starke Oxydationswirkungen zeigen, sollte in der vorliegenden Untersuchung geprüft werden, ob dieser Reaktionsart des Ozons eine allgemeinere Bedeutung zukommt.

C. Harries' Formulierung der Reaktion zwischen Ozon und der Aldehydgruppe[1]), die er mit K. Langheld[2]) und R. Koetschau[3]) an Acetaldehyd, iso-Butyl-, iso-Valer-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Dodecylaldehyd nachprüfte, suchte der Tatsache gerecht zu werden, daß die entstehenden Peroxyde

$$R.\overset{H}{C}{=}O + O_3 \longrightarrow R.\overset{H}{C}{=}O{=}O + O_2$$

beim Stehen, Erwärmen oder unter der Einwirkung von Lauge leicht Säure bilden:

$$R.\overset{H}{C}{=}O{=}O \longrightarrow R.\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

Die Analyse der Peroxyde schien das gegebene Formelbild zu bestätigen, allerdings nicht nach langandauernden Ozonisationen der Aldehydlösungen, welche sauerstoffreichere Produkte lieferten. Auch betrugen die jodometrisch ermittelten Werte des Peroxydsauerstoffs nur 20—30 Proc. der berechneten; der Fehlbetrag wurde durch die formulierte Umlagerung zu erklären versucht.

Um die Verschiedenheit des auf diesem Wege gebildeten „Nonylaldehyd-peroxyds" (Schmelzp. etwa 6°) von einem beim Verkochen von Ölsäure-ozonid erhaltenen isomeren Peroxyd des gleichen Aldehyds Schmelzp. 73°) zu erklären, wurde für das letztere die Formel $R.C\begin{cases} H \\ O \\ | \\ O \end{cases}$

[1]) A. **374**, 288 (1910). [2]) A. **343**, 352 (1905).

[3]) A. **374**, 321 (1910).

Digitized by Google

erwogen. In jüngster Zeit glaubte A. Rieche[1]) auf Grund der Ultraviolett-Absorption ozonisierter Aldehyde, ihnen diese zweite Harriessche Formel zuweisen zu können.

Zur Darstellung der „Aldehyd-peroxyde" ozonisierten wir die Aldehyde in Tetrachlorkohlenstoff bei -10° bis zur bleibenden Blaufärbung der Lösung. Die neben der entsprechenden Säure erhaltenen peroxydischen Verbindungen zeigten jedoch vollkommen das Verhalten von Persäuren: Sie ließen sich aus den Reaktionsgemischen nach dem Entfernen der Säure mit Sodalösung durch verdünnte Lauge ebenfalls ausschütteln und gingen nach dem Ansäuern mit unverminderter Oxydationswirkung in Äther zurück.

Aus *iso-Butyl-*, *iso-Valer-* und *Heptylaldehyd* konnten durch anschließende Fraktionierung die entsprechenden Persäuren dargestellt und gekennzeichnet werden; aus ozonisiertem *Benzaldehyd* ließ sich über das Bariumsalz in guter Ausbeute reine Benzopersäure isolieren.

Nach diesen Befunden wären die „Aldehyd-peroxyde" von Harries und seinen Mitarbeitern Gemische aus Säure, Persäure und noch nicht ozonisiertem Aldehyd gewesen. Dafür sprechen die von diesen Autoren angegebenen Reaktionen und Analysendaten. Das „Nonylaldehyd-peroxyd" vom Schmelzp. 6° war wahrscheinlich mit Persäure verunreinigte Nonylsäure. Wir konnten leicht feststellen, daß das damit angeblich isomere „Nonylaldehyd-peroxyd" (Schmelzp. 73°) aus Ölsäureozonid *Di-oxynonyl-peroxyd* ist. Seine Darstellung gelang in der für Dioxyalkyl-peroxyde üblichen Weise aus Nonylaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd.[2]) Die Peroxyde, welche von Harries und auch von anderen Autoren zuweilen nach der Spaltung von Ozoniden beobachtet wurden, sind höchstwahrscheinlich immer sekundär entstandene Einwirkungsprodukte von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbonyl-Verbindungen.

Der Nachweis von Persäure neben Säure machte die Annahme wahrscheinlich, daß auch bei der Ozonisation der

---

[1]) Alkylperoxyde und Ozonide, S. 77f. (Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1931).

[2]) Wir gehen auf diese Feststellung nicht weiter ein, da sie auch von A. Rieche gemacht und unterdessen schon veröffentlicht wurde (a. a. O., S. 60). Unsere Versuche, welche zur Darstellung von *Di-oxynonyl-peroxyd* (Schmelzp. 73—74°) und von *Di-oxyheptyl-peroxyd* (Schmelzpunkt 68—69°) führten, sind von Herrn J. L. Volz im November 1929 im chemischen Laboratorium des Staates zu München ausgeführt worden.

Digitized by Google

Aldehyde das ganze Ozonmolekül zur Einwirkung gelangt, und zwar auf analoge Weise wie in den Gleichungen I und II, als .O. (Säurebildung) und .O.O. (Persäurebildung):

$$\text{III}\quad 2R.\overset{H}{C}{=}O + O_3 \longrightarrow R.\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + R.\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O.OH$$

Durch Vergleich der beim Leiten eines ozonisierten Sauerstoffstromes durch unverdünnte Aldehyde reagierenden Ozonmenge mit der Summe der gebildeten Säure und Persäure ließ sich diese Annahme bestätigen: pro Ozonmolekül fanden sich in den Reaktionsprodukten 3 Sauerstoffatome wieder.

Es wird indessen weniger Persäure erhalten als Gleichung III erwarten läßt. Der Fehlbetrag kann teilweise durch die Sekundärreaktion: Persäure + Aldehyd → 2 Säure erklärt werden, jedoch nicht ganz, wie wir durch Nachprüfung des Betrages dieser Umsetzung unter den Bedingungen der Ozoneinwirkung feststellten. Das Verhältnis der Endprodukte muß auch von der Reaktion

$$\text{IV}\quad 3R.\overset{H}{C}{=}O + O_3 \longrightarrow 3R.\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

mitbedingt werden.

Durch III und IV schien der Reaktionsverlauf völlig erklärbar. Er ist jedoch nicht so einfach, wie diese Bestimmungen an unverdünnten Aldehyden erwarten ließen, denn die Ozonisation von Aldehyd-*Lösungen* lieferte überraschenderweise Säure- und Persäure-Mengen, die sich nicht mehr durch den angewandten Ozonbetrag decken ließen: Es wurden Werte erhalten, welche pro Ozonmolekül z. B. die Einwirkung von 8 Sauerstoffatomen anzeigten. Wir prüften unsere Ergebnisse gasvolumetrisch nach: Die Aldehydlösung wurde in einer Bunte-Bürette mit Sauerstoff von bekanntem Ozongehalt zur Reaktion gebracht. Die Summe der entstandenen Säure und Persäure entsprach der beobachteten Volumabnahme, übertraf jedoch wieder bei weitem die angewandte Menge Ozon.

Digitized by Google

Dadurch war die Beteiligung des molekularen Sauerstoffs an den Ozonisationen klar erwiesen. Sie ist nicht die Folge einer einfachen Autoxydation, denn die Behandlung der Aldehydlösungen mit nicht ozonisiertem Sauerstoff unter den Bedingungen der Ozonisation ergab sehr geringe Kontrollwerte, die bei der Berechnung der Ozoneinwirkung natürlich in Abzug gebracht wurden. Teilweise ozonisierte Aldehydlösungen autoxydierten sich auch nicht schneller: Die Reaktionsprodukte Säure und Persäure beschleunigen also bei unseren Versuchen die Autoxydation des Aldehyds keineswegs.

Die Reaktion des Sauerstoffs muß mit der Ozoneinwirkung verbunden sein. Zur Deutung dieser „Anregung" erscheint uns folgende Annahme am verständlichsten: Das primäre Anlagerungsprodukt von Ozon an ein Aldehydmolekül liefert nach III mit einem zweiten Molekül Aldehyd Persäure und Säure, nach IV mit zwei Molekülen Aldehyd nur Säure; es kann aber auch in Persäure und atomaren Sauerstoff zerfallen, der nun mit molekularem Sauerstoff Ozon zurückbildet (V):

$$\left[\begin{matrix} H \\ R.C{=}O : O_3 \end{matrix}\right] \begin{cases} \xrightarrow{+\,R.CHO} & R.CO.OOH + R.CO.OH \quad III \\ \xrightarrow{+\,2R.CHO} & 3\,R.CO.OH \quad IV \\ \xrightarrow{+\,O_2} & R.CO.OOH + O_3 \quad V \end{cases}$$

Wir beobachten dann, daß mehr Sauerstoffatome reagieren, als in dem angewandten Ozon enthalten waren, z. B. 5, wenn die Ozonneubildung im Durchschnitt einmal erfolgt, 7, wenn sie zweimal eintritt. Die Annahme eines primären Aldehydozonids wird durch die Beobachtung bestätigt, daß Aldehyde in Tetrachlorkohlenstoff bei der Ozonisation dem Lösungsmittel gegenüber stärker oxydierend wirken als Ozon selbst. Die Bildung von atomarem Sauerstoff beim Zerfall von Ozoniden, Peroxyden, Persäuren und ihrer Salze ist an einigen Beispielen bekannt.[1]) Weiterhin steht mit diesem

[1]) Vgl. z. B.: Zerfall von Trichloräthylen-ozonid, E. Erdmann, J. pr. (2) 85, 78 (1912); Zersetzung von Aceton-superoxyd mit Schwefelsäure, A. Baeyer u. V. Villiger, B. 33, 1569 (1900).

Digitized by Google

Erklärungsversuch in Einklang, daß Ozon auf unverdünnte Aldehyde nur mit 3 Sauerstoffatomen einwirkt und die Überwerte erst bei geringeren Aldehydkonzentrationen auftreten. Die Größe der Überwerte ist nicht nur von der Konzentration, sondern auch vom Aldehyd selbst, von der Temperatur und besonders vom Lösungsmittel abhängig. Die meisten Sauerstoffatome pro Ozonmolekül kamen unter den geprüften Lösungsmitteln in Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion.

Es lag nahe, die Ozonisation von Olefinen auf die gleiche Erscheinung hin zu untersuchen.

Die quantitative und ausschließliche Addition von Ozon an unverdünntes Terpentin, Zimtöl usw. geht schon aus seinen Molekulargewichtsbestimmungen von Soret[1]) und von A. Ladenburg[2]) hervor: Die Volumabnahme durch Absorption mit solchen Stoffen entsprach dem gravimetrisch ermittelten Wert. Wir haben jedoch die Einwirkung bekannter Ozonmengen auf *Lösungen* einiger Olefine untersucht und in verschiedenen Fällen die erwartete Feststellung gemacht; so war z. B. die Absättigung der Doppelbindung einer bestimmten Menge Cyclohexen in molarer CCl_4-Lösung schon beim Durchleiten von 80 Proc. des theoretisch erforderlichen Ozons vollendet.

Auch bei der Einwirkung von Ozon auf die olefinische Doppelbindung kann der molekulare Sauerstoff in die Reaktion miteinbezogen werden. Daraus ergibt sich unter anderem notwendig, und zwar gleichgültig auf welchem Wege diese Mitwirkung vor sich geht, daß die Einheitlichkeit der wie üblich dargestellten Ozonide $R.O_3$ häufig durch die Anwesenheit von Peroxyden $R.O_2$ oder ihrer Zerfallsprodukte gestört sein muß.[3]) Auch zur Deutung des wechselnden Polymeri-

---

[1]) C. r. **61**, 941 (1865); P. **141**, 294 (1870).

[2]) B. **34**, 631 (1901).

[3]) Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von Ozoniden machten uns zuerst darauf aufmerksam (F. G. Fischer und K. Löwenberg, A. **464**, 86 (1928)).

Digitized by Google

sationsgrades der Ozonide und der Anwesenheit sauerstoffreicherer Produkte (Ox-Ozonide), die aus den Harriesschen Arbeiten zur Genüge bekannt sind und durch H. Staudinger[1]) eine schöne Erklärung gefunden haben, ergeben sich aus unseren Feststellungen neue Gesichtspunkte.

Wir sind zur Prüfung dieser Fragen seit einiger Zeit mit der analytischen Untersuchung von „Ozoniden" und von ihren Umlagerungs- und Spaltungsprodukten beschäftigt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Alle Ozonisationen wurden mit absolut trockenem Sauerstoff von 6 Proc. Ozongehalt und mit reinen und trockenen Lösungsmitteln und Aldehyden ausgeführt.

Darstellung von Persäuren.

Die beste Ausbeute an Persäuren erhält man durch Ozonisation kleiner Mengen des Aldehyds in verdünnter Lösung bei −15° bis −20°. Das Ende der Ozonisation ist an der Blaufärbung des Lösungsmittels zu erkennen. Einige Ansätze werden vereinigt, nach kurzem Evakuieren durch Titration von je 1 ccm auf ihren Säure- und Persäuregehalt untersucht und dann sofort aufgearbeitet.

So lieferten z. B. 8 g *Butyraldehyd* in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert, der Titration nach auf 1 Mol Säure fast 1 Mol Persäure. Die Säuren wurden dem Lösungsmittel mit eiskalter, gesättigter Natriumcarbonat- und 2 n-Natriumhydroxyd-Lösung entzogen, durch gefrorene, verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, gründlich ausgeäthert und durch zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck annähernd getrennt. Erhalten bei 26 bis 30°, 12 mm, 2,85 g einer Fraktion mit 71,8 Proc. *Butterpersäure.*

0,1036 g machten Jod frei entsprechend 14,30 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

---

[1]) B. 58, 1088 (1925).

Digitized by Google

Besser gelang die Trennung bei der iso-Valerian-persäure. Aus der ozonisierten Lösung von 8 g *iso-Valeraldehyd* (mit etwa 5,5 g Persäure; unter gleichen Bedingungen hätten durch Autoxydation nur einige Milligramm Persäure entstehen können) wurde durch Ausschütteln mit eiskalter, gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung zuerst die Säure entfernt, dann mit eisgekühlter 2 n-Natronlauge die Persäure. Nach zweimaliger Fraktionierung i. V. wurden 3,9 g einer 92,7-proc. *iso-Valerian-persäure* erhalten. Siedep. 31—32°, 1 mm.

0,1012 g machten Jod frei entsprechend 15,93 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Aus 8 g reinem *Benzaldehyd* entstanden bei der Ozonisation 5,2 g Benzopersäure. Die Abtrennung der Benzoesäure mit Bicarbonat gelingt nicht, da auch die Persäure ausgeschüttelt wird. Wir zogen es daher vor, die Säuren mit eiskalter Lauge (gerade bis zur Rötung von Phenolphtalein) dem Tetrachlorkohlenstoff zu entziehen, um aus der mit Eiswasser auf 400 ccm verdünnten Lösung ihrer Natriumsalze nach A. Baeyer und V. Villiger[1]) das Bariumsalz der Benzopersäure zu fällen. Nach seiner Zersetzung mit gefrorener Schwefelsäure wurden durch Aufnahme in Chloroform 2,3 g einer 99,0-proc. *Benzopersäure* erhalten. Schmelzp. 39—40°.

0,1098 g machten Jod frei entsprechend 15,76 ccm Thiosulfat.

Aus der Mutterlauge der Bariumsalzfällung wurden nach dem Ansäuern durch Ausäthern 4,5 g Benzoesäure mit einem Persäure-Gehalt von 35,3 Proc. erhalten, die durch nochmalige Trennung über das Bariumsalz weitere 0,35 g 98,5-proc. Benzopersäure lieferten.

Die Persäuren gaben die in der Literatur beschriebenen Reaktionen.

Quantitative Bestimmung der Ozonisationsprodukte.

Beim Leiten eines ozonisierten Sauerstoffstromes durch eine Lösung des Aldehyds wird das Ozon nicht vollständig verbraucht. Zur Er-

[1]) B. **33**, 1569 (1900).

Digitized by Google

mittlung des zur Einwirkung gelangenden Ozons war daher die Bestimmung der Menge des eingeleiteten und des unverbraucht durchgeströmten Agens erforderlich, welche im wesentlichen wie bei der Ozonisation der Äther und Alkohole durchgeführt wurde.[1]) Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs (durchschnittlich 15 Liter/Stunde) und die in jedem Versuch verwendete absolute Menge wurde durch eine Gasuhr kontrolliert, welche noch 10 ccm abzulesen gestattete, die Versuchsdauer mit einer Stoppuhr bestimmt.

Statt der einzelnen Titrationen wird in der vorliegenden Arbeit nur das verbrauchte *Ozon*, wie es sich durch Abzug des unverbrauchten von dem eingeleiteten errechnet, in ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat-Lösung angegeben. Z. B.: Ozon 24,1 heißt, daß die verbrauchte Ozonmenge 24,1 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung freigemacht hätte ($1\,O_3 = 2$ Äq. Jod). Die Titration der *Säuren* (5 ccm der Lösung in 50 ccm Eiswasser) wurde sofort nach der Ozonisation[2]) bis zur schwachen, mindestens 1 Minute bleibenden Rosafärbung von Phenolphtalein ausgeführt. Durch Vergleichstitrationen überzeugten wir uns, daß die Persäuren so nicht mit erfaßt werden (mit Ausnahme der Benzopersäure, die daher in anderer Weise bestimmt wurde).

Zur *Persäure*-Bestimmung wurden sofort 5 ccm Reaktionsgemisch mit 10 ccm 2 n-Schwefelsäure und 5 ccm 10-proc. KJ-Lösung versetzt, durchgeschüttelt, nach drei Minuten mit Eiswasser auf 100 ccm verdünnt und titriert.[3])

Die Belegzahlen (z. B.: Säure 19,8, Persäure 16,0) geben die gesamte Säure- und Persäuremenge in ccm $^n/_{10}$-Lauge bzw. ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat an.

Zu jeder Bestimmung waren 2 *Kontrollen* erforderlich: Zunächst wurde der reine Aldehyd auf seinen meistens kaum nachweisbaren Säure- und Persäure-Gehalt untersucht, dann wurde die Säure- und Persäure-Bildung beim Durchleiten von reinem Sauerstoff genau unter den Bedingungen der Ozonisation bestimmt. Die Resultate dieser Titrationen, die der Kürze halber meistens nicht angegeben werden, sind von den Säure- und Persäurewerten der Ozonisationsversuche abgezogen.

Die Summe der zur Titration der Säure (Aldehyd + 1 Atom O) verbrauchten ccm $^n/_{10}$-Lauge und der von der Persäure (Aldehyd + 2 Atome O) freigemachten ccm $^n/_{10}$-Jodlösung gibt direkt die Anzahl Atome Sauerstoff an, welche oxydierend gewirkt haben. Denn 1 Äq. Lauge bzw. Thiosulfat bei der Säure- und Persäure-Bestimmung ent-

---

[1]) F. G. Fischer, A. 476, 240 (1929).

[2]) In der Lösung ist kein Ozon mehr vorhanden.

[3]) Die Persäure wird bei der Säuretitration nicht zu Säure zersetzt: Man erhält auch sofort nach der Neutralisation gleiche Jodausscheidungen.

Digitized by Google

spricht 1 Atom O. Durch Division mit der Hälfte der ccm $^n/_{10}$-Jodlösung, welche von der umgesetzten Ozonmenge aus Kaliumjodid freigemacht worden wären, errechnet sich die *Oxydationszahl* des Ozons, d. h. die Anzahl Sauerstoff-Atome, welche pro Ozonmolekül oxydierend gewirkt haben.

Ist die Oxydationszahl z. B. 3, so ist die Summe der Säure- und Persäurewerte gleich 3/2 des Ozonwertes.

Wir geben nur die Ergebnisse eines Teiles der Versuche wieder, in der wie beschrieben abgekürzten Weise.

Alle Ozonisationen dauerten 5 Minuten; die Temperatur-Angaben gelten für das Bad.

Bei der Ozonisation von unverdünntem *Acetaldehyd* wird das Reaktionsbild von der auch bei -10^0 bedeutenden Autoxydationsgeschwindigkeit und von der rasch erfolgenden Weiterumsetzung der Acetopersäure beeinflußt:

20 ccm Acetaldehyd, -10^0.

1.	Ozon 31,4	Säure 38,5	Persäure 9,1	Oxydationszahl 3,0
2.	30,6	29,0	16,0	2,9
3.	24,1	19,8	16,0	3,0.

Doch lieferten die Kontrollversuche mit Sauerstoff schon hohe Werte (die von den Ozonisationsergebnissen abgezogen sind), z. B.: Säure 10,0, Persäure 12,0. In verdünnter CCl_4-Lösung ist der Aldehyd sauerstoffbeständiger und liefert mehr Persäure. Allerdings wird in den Versuchen mit 2-proc. Aldehyd-Lösungen nur ungefähr die Hälfte des eingeleiteten Ozons verbraucht. Tetrachlorkohlenstoff allein wird von Ozon in den Versuchszeiten nicht im geringsten angegriffen, in Anwesenheit eines Aldehyds bildet sich jedoch eine geringe Menge Phosgen, am Geruch erkennbar.

0,5 ccm Acetaldehyd in 25 ccm CCl_4, -30^0.

4. Ozon 15,6 Säure 10,4 Persäure 12,8 Oxydationszahl 3,0
(Sauerstoff allein erzeugte nur Säure 0,75)

2,0 ccm Acetaldehyd in 25 ccm CCl_4, -20^0.

5. Ozon 19,6 Säure 20,0 Persäure 8,1 Oxydationszahl 2,9.

Beim *Butyraldehyd* waren Säure und Persäure in äquivalenten Mengen nachweisbar. Die Oxydationszahl des

Digitized by Google

Ozons, welche beim Acetaldehyd nicht über 3 steigt, ist auf 8 angewachsen.

0,5 ccm Butyraldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

6. Ozon 11,3 Säure 14,7 Persäure 30,3 Oxydationszahl 8,0.

(Die abgezogenen Werte der Kontrolle mit Sauerstoff betrugen nur: Säure 0,3, Persäure 0,2.)

Iso-Valeraldehyd zeigte ähliche Verhältnisse:

0,5 ccm iso-Valeraldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

7. Ozon 15,0 Säure 18,8 Persäure 37,5 Oxydationszahl 7,5
8. 17,1 18,2 36,1 6,4.

In den Sauerstoffkontrollen entstand keine nachweisbare Menge Säure oder Persäure. Iso-Valeraldehyd-Lösungen, in welchen durch Ozonisation eine bestimmte Menge Säure und Persäure erzeugt worden war, autoxydierten sich nicht schneller als Lösungen von reinen Präparaten. Wir prüften das in 10 verschiedenen Versuchen mit wechselnden Konzentrationen, auch mit Acetaldehyd und Benzaldehyd, genau nach. Unter unseren Versuchsbedingungen kann daher eine autokatalytisch beschleunigte Sauerstoffeinwirkung nicht zur Erklärung der Überwerte herangezogen werden.

Die Geschwindigkeit der Reaktion: Persäure + Aldehyd → 2 Säure wurde mehrfach unter den Temperatur- und Konzentrationsbedingungen der Ozonisationen in teilweise ozonisierten Aldehydlösungen verfolgt. Sie war, wie erwähnt, nicht hinreichend um das Zurückbleiben der Persäure unter dem molekularen Verhältnis (nach Gleichung III) und das Überwiegen der Säure voll zu erklären.

Einfluß der Konzentration.

1,0 ccm iso-Valeraldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

9. Ozon 21,6 Säure 23,8 Persäure 42,0 Oxydationszahl 6,1
10. 21,5 22,9 34,0 5,3

2,0 ccm iso-Valeraldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

11. 25,7 25,5 37,0 4,9
12. 29,7 30,6 43,5 5,0

5,0 ccm iso-Valeraldehyd in 20 ccm CCl_4, – 10°.

13. 33,5 39,2 37,0 4,5

Digitized by Google

20,0 ccm iso-Valeraldehyd, – 10°.

14. Ozon 37,0 Säure 28,5 Persäure 26,0 Oxydationszahl 2,9
(Die abgezogenen Werte der Sauerstoffkontrolle waren:
Säure 9,0 Persäure 24,0.)

Die Oxydationszahlen nehmen mit steigender Aldehydkonzentration ab, bis zum Wert 3 für den reinen iso-Valeraldehyd. In aldehydreicheren Lösungen werden natürlich die Persäurewerte zugunsten der Säurewerte geringer. Unter den Versuchsbedingungen beginnt die Autoxydation bei 10-proc. Lösungen meßbar zu werden, beim reinen Aldehyd erreicht sie fast die Wirkung des 6-proc. Ozons. Bei Bestimmungen mit *Heptylaldehyd* und *Benzaldehyd* sind dagegen die Oxydationszahlen in 2-proc. Lösungen geringer als in 8—20-proc.

In den unverdünnten Aldehyden ist die Oxydationszahl ebenfalls 3.

0,5 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

15. Ozon 15,4 Säure 7,4 Persäure 14,2 Oxydationszahl 2,9
16. 15,7 8,4 16,7 3,2

1,0 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

17. 16,3 11,2 15,0 3,2

2,0 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

18. 20,7 15,1 21,1 3,5

5,0 ccm Heptylaldehyd in 20 ccm CCl_4, – 10°.

19. 12,7 19,0 9,5 4,5
20. 12,8 16,6 11,5 4,4

10,0 ccm Heptylaldehyd in 10 ccm CCl_4, – 10°.

21. 21,3 23,1 12,0 3,3

0,5 ccm Benzaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

22. 15,8 8,1 16,2 3,1

1,0 ccm Benzaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

23. 20,0 11,35 21,25 3,3

2,0 ccm Benzaldehyd in 25 ccm CCl_4, – 10°.

24. 24,6 27,1 49,1 6,2

Digitized by Google

5,0 ccm Benzaldehyd in 20 ccm CCl_4, -10^0.

25. Ozon 25,1 Säure 33,5 Persäure 39,5 Oxydationszahl 5,8

20 ccm Benzaldehyd, -10^0.

26. 30,5 27,4 18,0 3,0.

(Autoxydation: Säure 24,9 Persäure 13,0.)

Bei der Untersuchung der Benzaldehyd-Ozonisationsprodukte konnte die Benzoesäure nicht direkt bestimmt werden, da bis zum Umschlag von Phenolphtalein 84 Proc. der Persäure mittitriert (in einem künstlichen Gemisch festgestellt), geeignetere Indikatoren aber oxydiert wurden. Wir haben daher folgende indirekte Bestimmung angewendet:

5 ccm des ozonisierten Aldehyds wurden in eine mit 20 ccm $^n/_{10}$-HCl angesäuerte Kaliumjodid-Lösung von 0° eingegossen. Zuerst wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, dann sofort zur Bestimmung der organischen Säure (a schon vorhandene + b durch Reduktion der Persäure entstandene Säure) mit $^n/_{10}$-Lauge neutralisiert. Durch Abzug der aus den Thiosulfat-Werten errechneten Menge b vom Gesamt-Säurewert c erhält man die bei der Ozonisation gebildete Säuremenge a. Beim iso-Valeraldehyd stimmten die auf diesem Wege erhaltenen Werte mit den direkten Titrationen der Säure und Persäure überein.

Einfluß der Temperatur.

1,0 ccm iso-Valeraldehyd in 25 ccm CCl_4, -65^0. (CCl_4 teilweise fest.)

27. Ozon 16,7 Säure 12,6 Persäure 19,2 Oxydationszahl 3,8

Der gleiche Ansatz bei $+10^0$.

28. 23,7 37,6 26,6 5,4.

Die Oxydationszahl nimmt bei tiefen Temperaturen ab.

Einfluß des Lösungsmittels.

In Versuchen, die der Kürze halber nicht wiedergegeben sind, wurde festgestellt, daß bei Ozonisation der Aldehyde in anderen Lösungsmitteln die Oxydationszahlen nicht so hoch sind, meistens etwa 3 betragen. Untersucht wurden: Wasser bei 0°, Äthylchlorid bei -40^0, Aceton und Essigester bei -20^0.

Digitized by Google

Gasvolumetrische Bestimmungen.

Eine Bunte-Bürette (116 ccm) wurde mit Sauerstoff bzw. ozonisiertem Sauerstoff gefüllt. Man gab dann eine Lösung des Aldehyds in CCl_4 in ihr oberes Einsatzgefäß, preßte mit Hilfe des Überdruckes einer Gasbombe ein bestimmtes Volumen (5 ccm) ein, schüttelte 30 Sekunden und ließ dann 10 Minuten zum Temperaturausgleich stehen. Durch Anschließen des oberen Rohres der Bürette an zwei quecksilbergefüllte, mit einem Schlauch verbundene Manometer-Röhren (die eine war in ccm/10 eingeteilt), und Wiederausgleichen auf Atmosphärendruck konnte man die Volumveränderung in der Bürette ablesen.

Die Kontrollen mit Sauerstoff allein zeigten Volumvergrößerungen, welche dem eingepreßten Volumen plus dem Dampfdruck der Lösung, weniger dem für eine geringfügige Autoxydation der Aldehyde verbrauchten Sauerstoff entsprachen. Die Volumänderungen in den Versuchen mit Ozon ergaben nach der Korrektur mit den Kontrollwerten die bei der Ozonisation verbrauchten Gasmengen. Die zur Einwirkung gelangende Ozonmenge wurde durch Einpressen von Kaliumjodid-Lösung (mit Borsäure) in eine mit ozonisiertem Sauerstoff gleicher Konzentration gefüllten zweiten Bürette bestimmt.

Die Werte von Versuch 2 z. B. wurden in folgender Weise berechnet:

Volumzunahme im O_2-Kontrollversuch .	20,00 ccm
„ „ Ozonversuch . . .	2,50 ccm
Verbrauchtes Gasvolumen	17,50 ccm
Ozon = 4,90 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat . . .	6,15 ccm (20°, 728 mm).
O_2-Verbrauch	11,35 ccm

Pro Ozonmolekül haben also 6,6 Atome O reagiert (Oxydationszahl).

Den Titrationswerten nach waren entstanden:	Säure	13,70,	Persäure 4,00
im O_2-Kontrollversuch:	„	2,25,	„ 0,25
		11,45	3,75

Daraus errechnet sich die Oxydationszahl 6,2.

Wir geben nur einige Versuche gekürzt wieder:

0,3 ccm iso-Valeraldehyd in 5 ccm CCl_4 (20°, 728 mm).

1. 5,5 ccm Ozon, Volumabnahme 12,2 ccm, Oxydationszahl 5,4
   Titriert: Ozon 4,4, Säure 6,2, Persäure 5,6, Oxydationszahl 5,4

0,6 ccm iso-Valeraldehyd in 5 ccm CCl_4.

2. 6,1 ccm Ozon, Volumabnahme 17,5 ccm, Oxydationszahl 6,6
   Titriert: Ozon 4,9, Säure 11,4, Persäure 3,7, Oxydationszahl 6,2

Digitized by Google

1,2 ccm iso-Valeraldehyd in 10 ccm CCl_4.

3. 6,9 ccm Ozon, Volumabnahme 20,4 ccm, Oxydationszahl 6,9
   Titriert: Ozon 5,5, Säure 19,0, Persäure 1,7, Oxydationszahl 7,5

0,3 ccm Benzaldehyd in 5 ccm CCl_4 (16°, 728 mm).

4. 5,6 ccm Ozon, Volumabnahme 14,7 ccm, Oxydationszahl 6,2
   Titriert: Ozon 4,5, Säure 5,1, Persäure 7,4, Oxydationszahl 5,6

Beim Einpressen von iso-Valeraldehyd ohne Lösungsmittel trat eine heftige Explosion ein.

(Abgeschlossen am 9. März 1931.)

Digitized by Google

Zur Kenntnis des 3-Amino-pyridins;

von *C. Räth.*

X. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth.

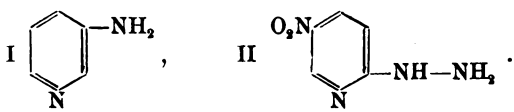
[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 24. Februar 1931.)

Das 3-Amino-pyridin (I) ist von mehreren Autoren auf verschiedenen Wegen erhalten worden[2]), aber bis heute eine schwer zugängliche Substanz geblieben.

In der vorigen Mitteilung[3]) ist ein Weg gezeigt, in außerordentlich leichter Weise das 2-Chlor-5-nitropyridin darzustellen. Hiernach schien es möglich, durch energische Reduktion der Nitrogruppe unter gleichzeitigem Ersatz des Chlors durch Wasserstoff auf bequemem Wege das 3-Amino-pyridin (I) zu erhalten. Diese Versuche, über die noch später berichtet werden wird, führten aber stets nur zum 2-Chlor-5-amino-pyridin. Das angestrebte Ziel konnte aber über das 2-Hydrazino-5-nitropyridin erreicht werden.

Das 2-Chlor-5-nitropyridin reagiert nämlich sehr leicht und in quantitativer Umsetzung mit wäßriger Hydrazinlösung unter Bildung des 2-Hydrazino-5-nitropyridins (II).



Aus dem 2-Hydrazino-5-nitropyridin erhält man dann mit über 50-proc. Ausbeute mittels Kupfersulfat in saurer Lösung das 3-Nitropyridin.

Das somit leicht zugängliche 3-Amino-pyridin wurde einem eingehenden Vergleich mit dem Anilin unterzogen.

[1]) IX. Mitteilung A. 486, 71 (1931),

[2]) Curtius u. Mohr, B. 31, 2494 (1898); Philips, Chem. Ztg. 18, 55 (1894); Pollack, M. 16, 55 (1895); Camps, Ar. 240, 354 (1902); Gabriel u. Colmann, B. 35, 2833 (1902); Blumenfeld, M. 16, 707 (1895); Jeiteles, M. 17, 521 (1896); Friedl, B. 45, 429 (1912).

[3]) A. 486, 71 (1931).

Digitized by Google

Durch die Arbeiten von Mohr[1]) und Tschitschibabin[2]) war zwar bereits bekannt, daß es diazotierbar ist. So konnte Mohr durch Kupplung mit Resorcin einen Farbstoff darstellen, und Tschitschibabin im 6-Chlor-3-aminopyridin die Aminogruppe über den Diazoweg durch Brom ersetzen. Allerdings war von Tschitschibabin ein Weg gewählt worden, der als charakteristisch für solche Amine anzusehen ist, die sehr wenig beständige Diazoverbindungen geben.

Abgesehen davon, daß Binz und Räth[3]) bei der Arsenierung des Pyridins zeigen konnten, daß bei der Reaktionsfähigkeit der 3-Aminopyridine etwaige weitere Substituenten maßgebenden Einfluß ausüben, hatte man kein weiteres Material zu der Frage, ob das 3-Aminopyridin Diazoverbindungen von gleicher Stabilität in wäßriger Lösung, wie das Anilin, zu bilden imstande und den vom Diazobenzol her bekannten Umsetzungen zugänglich ist.

Es konnte nun gezeigt werden, daß dies häufig der Fall ist, jedoch sind auch so viele Abweichungen festzustellen, daß von einer Analogie im chemischen Verhalten der beiden Körper nicht gesprochen werden kann.

Die Diazoverbindungen zeigen die gleiche Beständigkeit wie die des Anilins und erwiesen sich vielen Reaktionen, die für Diazoverbindungen des Benzols charakteristisch sind, zugänglich. So gelang es ohne Schwierigkeiten, über den Diazoweg sämtliche vier 3-Halogenderivate des Pyridins zu erhalten, von denen die Fluor- und die Jod-Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben waren.

Auch die Darstellung des 3-Cyanpyridins, das bisher über die Nicotinsäure und die Pyridin-3-sulfosäure erhalten wurde, gelang ohne Schwierigkeiten.

Das 3-Diazopyridin wurde dann noch durch einige Kupplungsreaktionen weiter charakterisiert.

Dagegen gelang es, auch bei verschiedener Variation der Versuchsbedingungen, unter anderem nicht, die Leuk-

[1]) B. 31, 2494 (1898). [2]) C. 1928, II, 1020.
[3]) A. 467, 12 (1928).

Digitized by Google

hardtsche Thiophenolsynthese, die Barthsche Synthese für die Darstellung von Arsinsäuren[1]) und die Schmidtsche Methode für die Gewinnung von Stibinsäuren durchzuführen. Hierin besteht *einer* der wesentlichen Unterschiede zwischen dem Verhalten des Anilins und des 3-Amino-pyridins. Diese Reaktionen gelingen dagegen leicht bei der Anwesenheit von Substituenten, insbesondere solcher negativer Art.

Bei der Reduktion des 3-Diazopyridins zum 3-Hydrazinopyridin konnte wiederum ein gleiches Verhalten wie beim Diazobenzol festgestellt werden.

Zwar hatte bereits Mohr[2]) vor langem ebenfalls versucht, auf diesem Wege das 3-Hydrazinopyridin zu erhalten, jedoch führten diese Versuche zu einem Teilerfolge. Es gelang ihm nämlich nicht, das 3-Hydrazinopyridin selber zu isolieren, sondern er konnte lediglich aus dem Reaktionsgemisch durch Versetzen mit Benzaldehyd einen Körper isolieren, den er nach einer annähernd stimmenden Stickstoffanalyse als das Benzalprodukt des gesuchten Hydrazins ansprach. Die erhaltenen Mengen waren jedoch so gering, daß sie für eine weitere Untersuchung nicht mehr ausreichten.

Die Reduktion der Diazoverbindung gelingt aber unter geeigneten Bedingungen sowohl mit Zinnchlorür als auch mit Sulfit.

Das Hydrazin ist genau so wie das Phenylhydrazin ein Körper mit sehr niedrigem Schmelzpunkt, im Vakuum nur unter Zersetzung destillierbar. Es wurde durch verschiedene Hydrazone, die sich durch sehr gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, charakterisiert.

Besonders ist hervorzuheben, daß das 3-Pyridylhydrazin genau wie das Phenylhydrazin, mit Aldosen *Pyridylosazone* gibt, die so wie die Phenylosazone wegen ihrer guten Krystallisationsfähigkeit zur Charakterisierung der Zucker geeignet sind.

Eine weitere für das Anilin charakteristische Reaktion, die Bildung des Diphenyl-thioharnstoffs und seine Verseifung zum Phenylsenföl, gelingt beim 3-Amino-pyridin nur teilweise. Während die Darstellung des Di-(3-pyri-

[1]) A. 429, 95 (1922). [2]) B. 31, 2496 (1898).

Digitized by Google

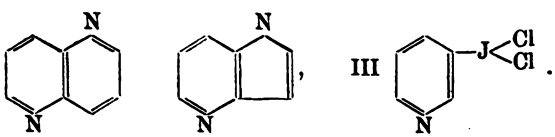
dyl)-thioharnstoffs in glatter Weise erfolgt, gelingt es nicht, ihn in das 3-Pyridylsenföl umzuwandeln.

Der 3,3′-Dipyridylthioharnstoff wird nämlich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und 3-Aminopyridin zerlegt.

Diese Feststellung schließt sich den Beobachtungen von Curtius und Mohr[1]) an, die bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf 3,3′-Dipyridylharnstoff ebenfalls lediglich Kohlensäure und 3-Aminopyridin erhielten, wie auch Camps[2]) bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf den 2,2′-Dipyridylthioharnstoff Spaltung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und 2-Aminopyridin feststellte.

Die teilweise Übereinstimmung zwischen dem Anilin und 3-Pyridylamin gab nun auch Veranlassung, zu untersuchen, ob das 3-Pyridyl-Substitutionsprodukt des 3-Hydrazinopyridins, das 3,3′-Hydrazopyridin der Benzidin-Umlagerung zugänglich ist. Alle dahingehenden Versuche verliefen aber negativ, so daß auch hier ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Pyridin und dem Benzol besteht.

Dagegen erwies sich das 3-Aminopyridin den von der Benzolreihe her bekannten Heteroringsynthesen, wie z. B. der Skraupschen Chinolin-Synthese und der Fischerschen Indolsynthese unter Bildung der entsprechenden Naphtyridine und Pyrindole[3]) zugänglich.



Da das am Anfang erwähnte 3-Jodpyridin bisher nicht zugänglich gewesen ist, wurde festgestellt, ob neben der außerordentlichen Haftfestigkeit des Jods diese Verbindung dem Jodbenzol analog ein Jodidchlorid zu bilden imstande ist. Es war dies deswegen fraglich, da gelegentlich anderer Arbeiten festgestellt werden konnte, das dies bei 2- und 6-ständigem Jod nicht der Fall ist. Die Einwirkung von Chlor auf das 3-Jodpyridin lieferte aber entgegen diesen

[1]) Ar. 240, 251 (1902). [2]) B. 31, 2494 (1898).

[3]) Über diese Arbeiten wird in einer der nächsten Veröffentlichungen berichtet werden.

Digitized by Google

Beobachtungen quantitativ das Jodidchlorid III, das sich in seine Jodo- und Jodoso-Verbindung umwandeln ließ.

Ferner wurde festgestellt, ob das unsubstituierte 3-Cyanpyridin, das seinen Ringstickstoff noch in einer Form enthält, die es ihm ermöglicht, quaternäre Basen zu bilden, in normaler Weise mit Grignard-Molekülen reagiert. Die Frage konnte dadurch bejaht werden, daß es gelang, aus dem 3-Cyanpiridin durch Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogenid das 3-Pyridyl-methyl-keton darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

1. *Benzoyl-3-aminopyridin.*

Äquimolekulare Mengen von 3-Aminopyridinchlorhydrat, Benzoylchlorid werden längere Zeit in Benzol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abgesaugt und in Wasser gelöst. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 119°. Ausbeute: 80 Proc. der Theorie. Sie ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und schwer in Ligroin.

3,951 mg Subst.: 10,519 mg CO_2, 1,762 mg H_2O. — 4,278 mg Subst.: 0,524 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{12}H_{10}ON_2$	Ber.	C 72,27	H 5,06	N 14,14
	Gef.	„ 72,61	„ 4,99	„ 14,14.

Das *Chlorhydrat* bildet weiße, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen, die sich bei 206° unter Braunfärbung zersetzen.

0,1469 g Subst.: 0,086 g AgCl.

$C_{12}H_{10}ON_2.HCl$ Ber. C 15,14 Gef. Cl 15,09.

2. *3-Fluorpyridin.*

9,4 g 3-Aminopyridin werden in 100 ccm 75-proc. Flußsäure unter guter Kühlung und kräftigem Rühren durch Zugabe einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. In die Diazolösung trägt man in kleinen Portionen so lange Kupferpaste ein, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Das Reaktionsgemisch läßt man allmählich auf Zimmertemperatur kommen und erwärmt noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade. Man macht mit 40-proc. Natronlauge unter Eiskühlung stark alkalisch.

Digitized by Google

Die ätherischen Auszüge ergeben beim Fraktionieren das 3-Fluorpyridin als eine bei 750 mm Druck zwischen 106 bis 108° siedende, wasserhelle Flüssigkeit von stechendem pyridinähnlichem Geruch. Das sich an der Luft schnell bräunende 3-Fluorpyridin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. Ausbeute 22 Proc. der Theorie.

5,501 mg Subst.: 12,419 mg CO_2, 1,966 mg H_2O. — 3,909 mg Subst.: 0,496 ccm N (22°, 758 mm).

C_5N_4NF	Ber.	C 61,86	H 4,12	N 14,43
	Gef.	„ 61,57	„ 3,99	„ 14,64.

Das aus Äther erhaltene *Chlorhydrat* ist äußerst hygroskopisch und nur sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen. An der Luft zerfließt es augenblicklich, weshalb auf Analyse und Schmelzpunkt verzichtet wurde.

3. *3-Chlorpyridin.*

a) Nach Gattermann. 10 g 3-Aminopyridin werden unter Eiskühlung in einem Gemisch von 120 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser gelöst und mit 12 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotiert. In die Diazolösung trägt man langsam unter Turbinieren 25 g Kupferpaste ein. Nach etwa $^3/_4$ Stunden wird unter guter Kühlung stark alkalisch gemacht. Das Reaktionsgemisch wird der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Ätherauszüge des Destillates ergeben das 3-Chlorpyridin in einer Ausbeute von 65 Proc. der Theorie. Siedepunkt$_{760}$ 148—149°.

0,1752 g Subst.: 0,3380 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1984 g Subst.: 21,3 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1537 g Subst.: 0,1943 AgCl.

C_5N_4NCl	Ber.	C 52,88	H 3,53	N 12,34	Cl 31,25
	Gef.	„ 52,62	„ 3,60	„ 12,48	„ 31,27.

Das *Chlorhydrat*, erhalten durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure, bildet sehr zerfließliche weiße Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 60° schmelzen.

0,1476 g Subst.: 0,2810 g AgCl.

$C_5H_4NCl.HCl$ Ber. Cl 47,33 Gef. Cl 47,10.

b) Nach Sandmeyer. Die wie unter a) dargestellte Diazolösung gibt man langsam unter gutem Schütteln in eine heiße Lösung von 10 g Kupferchlorür und 100 ccm konz. Salzäure. Nachdem alles zugegeben ist, kocht man noch etwa 1 Stunde, macht unter Eiskühlung stark alkalisch und arbeitet wie unter a) auf. Ausbeute 34 Proc. der Theorie.

4. *3-Brom-pyridin.*

a) Nach Gattermann. 16 g 3-Aminopyridin werden unter Eiskühlung einem Gemisch von 65 g konz. Schwefelsäure und 130 ccm

Digitized by Google

Wasser gelöst und in einer Lösung von 12 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotiert. Zur Diazolösung gibt man 60 g Kaliumbromid und dann allmählich unter Eiskühlung und Turbinieren 20 g Kupferpaste. Nach etwa $^3/_4$ Stunden wird das Reaktionsgemisch, wie unter 3. angegeben, aufgearbeitet. Siedep. 172—173° unter 752 mm Druck. Ausbeute 56 Proc. der Theorie.

0,1825 g Subst.: 0,2522 g CO_2, 0,0448 g H_2O. — 0,2036 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 755 mm). — 0,1492 g Subst.: 0,1780 g AgBr.

C_5H_4NBr	Ber.	C 37,09	H 2,54	N 8,87	Br 50,60
	Gef.	„ 37,74	„ 2,75	„ 8,70	„ 50,77.

b) Nach Sandmeyer. In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 21 g Kupfersulfat und 60 g Bromkali mit einem Gemisch von 140 ccm Wasser und 20 g konz. Schwefelsäure (d = 1,8) versetzt und nach Zugabe von 35 g Kupferspänen bis nahezu zur Entfärbung gekocht. Hierzu gibt man eine nach a) bereitete Diazolösung unter häufigem Umschütteln im Verlauf von etwa $^1/_4$ Stunde. Ist alles zugegeben, so kocht man noch 1 Stunde, macht unter Eiskühlung stark alkalisch und arbeitet wie unter a) auf. Ausbeute 30 Proc. der Theorie.

5. *3-Jodpyridin.*

4 g 3-Aminopyridin wurden in 12 ccm konz. Salzsäure — verdünnt mit 12 ccm Wasser — gelöst und mit 3 g Natriumnitrit diazotiert. Hierzu wurde eine Lösung von 8,2 g Jodkali in 21 ccm Wasser gegeben. Sofort schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Eine halbe Stunde wurde unter der Wasserleitung gekühlt, dann noch etwa $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Der nach dem Abkühlen aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ausfallende, hellbraune Niederschlag wurde abgenutscht. Die Wasserdampfdestillation lieferte daraus das 3-Jodpyridin als einen weißen Körper, der einen sehr charakteristischen Geruch besitzt. Schmelzp. 50°. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Ausbeute etwa 50 Proc. der Theorie.

0,1538 g Subst.: 7,5 ccm N (22°, 759 mm). — 0,1582 g Subst.: 1,809 g AgJ.

C_5H_4NJ	Ber.	N 6,83	J 61,93	Gef. N 7,00	J 61,81.

6. *Pyridin-3-jodidchlorid.*

In eine Chloroformlösung von 3-Jodpyridin wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Das Jodidchlorid fällt dabei

Digitized by Google

in gelben Nadeln aus, die in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, in Chloroform, Benzol und Eisessig in der Hitze schwer löslich sind. Schmelzp. 128—130° unter Chlorentwicklung. Ausbeute quantitativ.

0,1514 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 760 mm).

$C_5H_4NCl_3J$ Ber. N 5,08 Gef. N 5.25.

7. *3-Cyanpyridin.*

3,1 g 3-Aminopyridin werden in einem Gemisch von 4,7 g konz. Schwefelsäure und 35 g Wasser gelöst. Durch Zugabe einer Lösung von 2,4 g Natriumnitrit in 7 ccm Wasser wird unter Kühlung diazotiert. Die erhaltene Diazolösung läßt man in eine siedende Lösung von Kupferkaliumcyanür (bereitet aus 8,7 g Kupfersulfat, 9,3 g Cyankali, 50 ccm Wasser) einfließen. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reaktion beendet. Aus dem stark alkalisch gemachten Reaktionsprodukt wird das 3-Cyanpyridin durch Ausäthern gewonnen. Ausbeute 50 Proc. der Theorie. Die Identität[1]) wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sichergestellt.

8. *Pyridin-3-azo-β-naphtol.*

3-Aminopyridin wird nach dem Diazotieren in salzsaurer Lösung in eine ausreichend alkalische Lösung von *β*-Naphtol gegeben. Der sofort ausfallende intensiv rotgefärbte Farbstoff ergibt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol tief dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 152°. Er ist schwer löslich in Wasser mit tief roter Färbung, in Säuren unter Gelbfärbung leicht löslich.

3,812 mg Subst.: 10,084 mg CO_2, 1,561 mg H_2O. — 4,187 mg Subst.: 0,598 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3$	Ber.	C 72,29	H 4,42	N 16,86
	Gef.	„ 72,16	„ 4,58	„ 16,65.

Das *Chlorhydrat* bildet, aus Wasser umkrystallisiert, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 160° unter Zersetzung.

3,879 mg Subst.: 0,496 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3.HCl$ Ber. N 14,71 Gef. N 14,79.

[1]) B. 15, 63 (1882); M. 23, 901 (1902).

Digitized by Google

Infolge des außerordentlich scharfen Farbumschlages eignet sich die Verbindung sehr gut als Indikator.

9. *Pyridin-3-azo-p-dimethylanilin.*

3-Aminopyridin wird nach dem Diazotieren in üblicher Weise mit Dimethylanilin gekuppelt. Der gebildete Farbstoff wird durch Alkalischmachen und Aussalzen mit Kochsalz als ziegelroter Niederschlag erhalten. Aus Alkohol gelbrote Nadeln, Schmelzp. 121°; wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Säuren.

3,753 mg Subst.: 9,479 mg CO_2, 2,126 mg H_2O. — 4,130 mg Subst.: 0,878 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{14}N_4$	Ber.	C 69,03	H 6,19	N 24,78
	Gef.	„ 68,88	„ 6,34	„ 24,73.

Das *Chlorhydrat* erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in leicht wasserlöslichen, purpurfarbenen Krystallen vom Schmelzp. 105° unter Zersetzung.

0,1659 g Subst.: 0,0902 g AgCl.

$C_{13}H_{14}N_4.HCl$ Ber. Cl 13,52 Gef. N 13,45.

10. *3-Hydrazino-pyridin.*

Eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Lösung von 47 g 3-Aminopyridin in 500 ccm konz. Salzsäure wird durch allmähliches Zugeben einer Lösung von 36 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser diazotiert. Die Diazolösung gibt man portionsweise unter gutem Rühren in eine stark gekühlte Lösung von 300 g Zinnchlorür in 250 ccm konz. Salzsäure. Das Zinndoppelsalz des Hydrazins scheidet sich bald in weißen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wird es abgesaugt und daraus die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit reichlich Äther ausgewaschen. Beim Abdunsten des Äthers im Vakuum erhält man das 3-Hydrazinopyridin in weißen Krystallen vom Schmelzp. 53—55°. Ausbeute 60—70 Proc. der Theorie. Bei etwas höherer Temperatur und Stehen an der Luft zersetzt es sich schnell. Es ist selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

0,1112 g Subst.: 37,7 ccm N (20°, 740 mm).

$C_5H_7N_3$ Ber. N 38,88 Gef. N 38,46.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurden für die

Digitized by Google

nachfolgend beschriebene Kondensationen frisch bereitete ätherische Lösungen verwandt.

11. *Acetophenon-3-pyridyl-hydrazon.*

Eine nach der Vorschrift 10 aus 5 g 3-Aminopyridin-Chlorhydrat erhaltene ätherische Lösung von 3-Hydrazinopyridin wird mit einer Lösung von 2,5 g Acetophenon in 20 ccm abs. Alkohol versetzt. Man erhitzt 2—3 Stunden auf dem Wasserbade und dampft den Alkohol ab. Nach mehrtägigem Stehen beginnen sich allmählich derbe Krystalle abzuscheiden. Diese werden abgesaugt, mit Äther mehrmals gewaschen und aus 60-proc. Alkohol umkrystallisiert. Der Rest des Hydrazons kann durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Das Hydrazon bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 156°, unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Mineralsäuren.

4,018 mg Subst.: 10,856 mg CO_2, 2,255 mg H_2O. — 3,947 mg Subst.: 0,675 mg N (21°, 770 mm).

$C_{13}H_{13}N$	Ber.	C 73,93	H 6,16	N 19,61
	Gef.	„ 73,69	„ 6,28	„ 19,59.

12. *Propionaldehyd-3-pyridylhydrazon.*

Eine wie vorstehend bereitete ätherische Lösung von 3-Pyridinhydrazin wird mit 5 g Propionaldehyd versetzt. Nach etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird nach mehrtägigem Stehen krystallin. Man preßt auf Ton ab und erhält nach dem Umkrystallisieren auf Wasser schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 68°. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol und Petroläther.

3,856 mg Subst.: 9,076 mg CO_2, 2,586 mg H_2O. — 4,006 mg Subst.: 0,970 ccm N (18°, 748 mm).

$C_8H_{11}N_3$	Ber.	C 64,43	H 7,38	N 28,19
	Gef.	„ 64,19	„ 7,45	„ 27,96.

13. *Brenztraubensäure-3-pyridin-hydrazon.*

Eine wie oben erhaltene ätherische Lösung von 3-Pyridin-hydrazin wird mit 2,5 g Brenztraubensäure versetzt und etwa 1 Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Verjagen des Äthers und Umkrystallisieren des öligen Rückstandes aus Wasser erhält man gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 166° unter Zersetzung, die $1^1/_2$ Mol Krystallwasser enthalten.

5,345 mg Subst.: 10,212 mg CO_2, 2,488 mg H_2O. — 6,457 mg Subst.: 1,123 N (22°, 747 mm).

Digitized by Google

$C_5H_9O_3N_3 . 1^1/_2 . H_2O$	Ber.	C 46,60	H 5,82	N 20,39
	Gef.	„ 46,81	„ 5,61	„ 20,24.

0,5425 g Subst. verloren beim Trocknen auf 110° 0,0694 g H_2O.

Ber. H_2O 13,11 Gef. H_2O 12,79.

14. *3-Pyridyl-glucosazon.*

6 g 3-Pyridyl-hydrazin werden in einem Gemisch von 1 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 g d-Glucose in 5 ccm Wasser versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt sich das Osazon allmählich in Form feiner gelber Nadeln abzuscheiden. Nach etwa eintägigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Man macht mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und trocknet den abgeschiedenen Krystallbrei auf Ton. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°. Das Osazon ist löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

4,010 mg Subst.: 7,878 mg CO_2, 2,032 mg H_2O. — 3,927 mg Subst.: 0,778 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{16}H_{20}O_4N$	Ber.	C 53,33	H 5,56	N 23,33
	Gef.	„ 53,58	„ 5,67	„ 22,98.

15. *3,3-Dipyridylthioharnstoff.*

9,4 g 3-Aminopyridin, 15 g Schwefelkohlenstoff, 15 g Alkohol und 3 g feingepulvertes Ätzkali werden 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Schwefelkohlenstoff und Alkohol werden dann abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der sich abscheidende dicke Krystallbrei wird aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so seidenglänzende Blättchen vom Schmelzp. 176°. Ausbeute 60 Proc. der Theorie.

Leicht löslich in konz. Säuren und Alkohol, wenig löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther.

4,204 mg Subst: 8,840 mg CO_2, 1,631 mg H_2O. — 4,158 mg Subst.: 0,894 ccm N (23°, 749 mm). — 0,1578 g Subst.: 0,1580 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}N_2S$	Ber.	C 57,37	H 4,34	N 24,36	S 13,01
	Gef.	„ 57,39	„ 4,34	„ 24,44	„ 13,75.

Das *Chlorhydrat* wird erhalten durch Fällen der absolut alkoholischen Lösung mit ätherischer Salzsäure.

Digitized by Google

Weiße Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Wasser, die bei 204—206° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0,1234 g Subst.: 0,1178 g AgCl.

$C_{11}H_{10}N_2S.2HCl$ Ber. Cl 23,43 Gef. Cl 23,62.

16. *3-Pyridylmethylketon.*

In eine aus 1,4 g metallischem Magnesium, 8,3 g Jodmethyl und 20 ccm absolutem Äther bereitete Magnesiummethyljodidlösung werden unter starker Kühlung 5,7 g 3-Cyanpyridin, in absolutem Äther gelöst, zugetropft und nach 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Zerlegen mit Eis wird mit 20 ccm 25-proc. Salzsäure zersetzt und nochmals erwärmt, dann alkalisch gemacht, mehrmals ausgeäthert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das erst in Kältemischung erstarrt. Beim Fraktionieren erhält man das Keton als eine zwischen 222—223° siedende wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem widerlichem Geruch. Die Base färbt sich an der Luft schnell gelb. Ausbeute: 35 Proc. der Theorie.

Das 3-Pyridylmethylketon ist leicht löslich in Wasser, Säuren, Alkohol und Äther.

4,134 mg Subst.: 10,504 mg CO_2, 2,188 mg H_2O. — 3,981 mg Subst.: 0,391 ccm N (20°, 756 mm).

C_7H_7NO	Ber.	C 69,42	H 5,79	N 11,57
	Gef.	„ 69,30	„ 5,92	„ 11,38.

Das *Chlorhydrat*, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure, bildet gelblich weiße Krystalle, die sich an der Luft sehr bald unter Braunfärbung zersetzen und bei 80° unter Zersetzung schmelzen.

4,224 mg Subst.: 0,338 ccm N (22°, 759 mm).

$C_7H_7NO.HCl$ Ber. N 8,90 Gef. N 9,24.

Digitized by Google

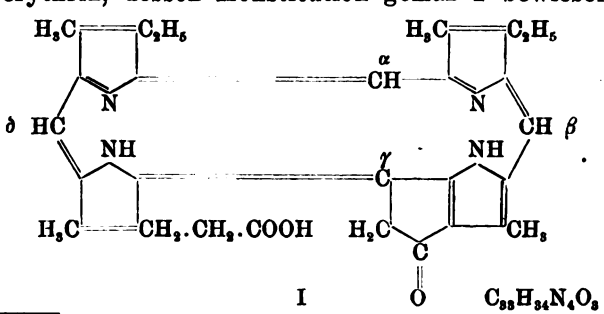
[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Zur Konstitution des Chlorophyll a. Über Phäophorbid, Methylphäophorbid und Chlorin e[1]);

von *Hans Fischer*, *Otto Moldenhauer* und *Oskar Süs*.

(Eingelaufen am 28. Februar 1931.)[2])

Phylloerythrin entsteht auf biologischem Wege aus Chlorophyll im Magen-Darmkanal der Wiederkäuer, also auf reduktivem Wege wie die Phäo- und Chloroporphyrine und man kann zum mindesten als Arbeitshypothese die Auffassung vertreten, daß es die Grundlage für das Chlorophyll bildet. Störend war bis jetzt seine schwere Zugänglichkeit; durch Eisessig–Bromwasserstoff-Abbau haben wir es nun vor kurzem zu einer leicht zugänglichen Substanz gemacht. Als Ausgangsmaterial diente Phäoporphyrin a_5, das aus Phäophytin direkt in krystallisiertem Zustand durch milde Behandlung mit Eisessig–Jodwasserstoff erhältlich ist. Die Parallele zum Naturprozeß ist vollkommen, in beiden Fällen Reduktion zum Porphyrin und Decarboxylierung zum Phylloerythrin, dessen Konstitution gemäß I bewiesen ist:



I $C_{35}H_{34}N_4O_3$

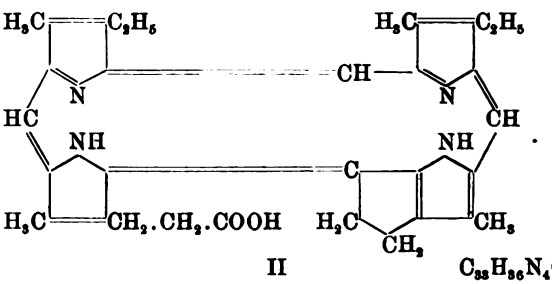
[1]) XVI. Mitteilung: Zur Kenntnis der Chlorophylle. XV. Mitteilung vgl. A. 485, 1 (1931). Die Versuche über Methylphäophorbid hat Herr Filser durchgeführt.

[2]) Vorgetragen am 10. März vor der chem. Gesellschaft der deutschen Hochschulen in Prag und am 12. März in Elberfeld vor der I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. Werk Elberfeld.

Digitized by Google

Sein rationeller Name ist: 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-γ-äthanon-porphin, wenn wir die vier Methingruppen mit α, β, γ, δ bezeichnen.

Mit Phylloerythrin isomer ist Pseudophylloerythrin, das durch Eisessig–Bromwasserstoff aus Chloroporphyrin e_6 erhalten wird und welches sich von Phylloerythrin nur durch die Nichtaufnahme von Krystall–Chloroform (vgl. jedoch S. 113 und 121) unterscheidet, aber durch Einwirkung von Oleum[1]) in typisches Phylloerythrin übergeführt werden kann. Beide Phylloerythrine gehen bei der Behandlung mit Eisessig–Bromwasserstoff bei 180° in Desoxo-phyllerythrin über, das auf Grund der in der letzten Mitteilung gebrachten Umsetzungen Konstitution II besitzt: Es ist also ein 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-γ-äthan.



II $C_{33}H_{36}N_4O_2$

Es enthält also ebenfalls ein isocyclisches Fünfringsystem wie Phylloerythrin und sein Nachweis ist deshalb gleichbedeutend mit dem des Phylloerythrins.

Desoxo-phyllerythrin entsteht aus Chlorophyllid, Phäophorbid und Chlorin e beim Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff auf 180°. Hiernach kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß das Ringsystem des Desoxophyllerythrins dem Chlorophyll zugrunde liegt. Daß Chlorophyllid selbst sowie Phäophorbid und Phäophytin Phylloerythrin nur in schlechter Ausbeute geben, scheint dieser Behauptung zu widersprechen, aber Phäophytin geht in außerordentlich glatter Reaktion in Phäoporphyrin a_5 über, von dem aus die Phylloerythrinbildung sich leicht voll-

[1]) A. 485, 17 (1931).

Digitized by Google

zieht. Es müssen also in den zuerst genannten Körpern Atomanordnungen vorhanden sein, die die Phylloerythrinbildung behindern. Als Haupthindernis wird wahrscheinlich der Unterschied zwischen der ursprünglichen Chlorophyll-Konstitution und dem Porphinkern bestehen, denn auch in der Chlorin-e-Reihe ist als Ausgangsmaterial für Pseudophylloerythrin Chloro*porphyrin* e_6 bei weitem am geeignetsten. Die (reduktive) Umgestaltung des ursprünglichen Chlorophyllsystems in Porphyrin vollzieht sich offenbar unter dem Einfluß von Eisessig–Bromwasserstoff bei 50° — das ist das Optimum der Phylloerythrinbildung — nur zögernd. Bei 180° jedoch hat dieses Reagens stark reduzierende Wirkung, wie aus dem Übergang von Hämin in Mesoporphyrin u. a. hervorgeht und so erklärt es sich ohne weiteres, daß intaktes, nicht reduziertes Chlorophyll bei 50° nur schwer oder gar nicht Phylloerythrin gibt, während bei 180° dann Desoxo-phyllerythrin in guter Ausbeute entsteht. Diese Feststellungen werden in der Chlorin-e-Reihe durchaus bestätigt, vgl. oben und S. 122.

Beim Eisessig–Bromwasserstoff-Abbau bei 180° haben wir früher Isophäoporphyrin a_3 beschrieben. Dieses ist vollkommen identisch mit Desoxo-phyllerythrin, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt der Ester waren gleich.

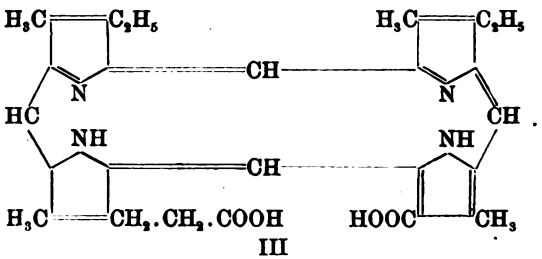
Die Phäoporphyrine a_6, a_5, a_4, sowie Chloroporphyrin e_6 geben in guter Ausbeute Phylloerythrin bzw. Pseudophylloerythrin. Diese Tatsachen bestätigen wieder das primäre Vorhandensein der Phylloerythrin-Struktur im Chlorophyll, denn die genannten Porphyrine treten ja beim mildesten Abbau mit Eisessig–Jodwasserstoff nach wenigen Minuten auf. Phäoporphyrin a_6, a_5 und a_4 sind im übrigen miteinander identisch, sie geben alle drei dasselbe krystallisierte Oxim, denselben Dimethylester mit Diazomethan und die drei Ester geben beim Misch-Schmelzpunkt keinerlei Depression. Die Analyse weist eindeutig auf 5 Sauerstoffatome hin. Phäoporphyrin a_5 hat die Formel $C_{35}H_{36}N_4O_5$ und ist ein Monomethylester. Ein Methoxyl ist schwer verseifbar und dieses Methoxyl stammt vom Ausgangsmaterial, dem Phäophorbid. Die verschiedenen Analysen-

Digitized by Google

zahlen der Phäoporphyrine a_6, a_5, a_4 waren bedingt durch zurückgehaltenes Lösungsmittel und sind in der Struktur des Phäoporphyrin a_5 begründet, die auch Mischkrystallisationen begünstigt, die gelegentlich krystallisationsfreudiger sind als die reinen Komponenten (vgl. experim. Teil S. 138).

I. Über die Konstitution von Phäoporphyrin a_5.

Phäoporphyrin a_5 spaltet bei der Einwirkung von Jodwasserstoff[1]) 1 Mol Kohlendioxyd ab und es fragt sich zunächst, woher dieses Kohlendioxyd stammt. Nachdem Rhodoporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_4$ (III) ebenfalls 1 Mol Kohlen-



III

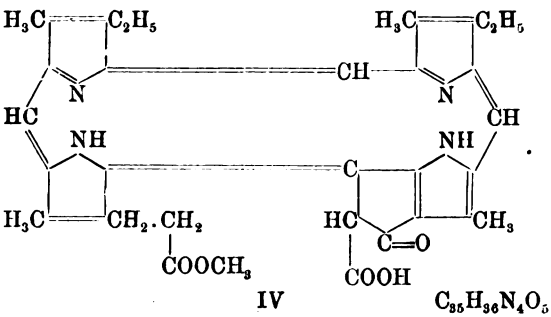
dioxyd abgibt, wäre es das Nächstliegende, eine freie Kerncarboxylgruppe im Phäoporphyrin a_5 anzunehmen. Dem widerspricht die Tatsache, daß Phylloerythrin, das ja aus Phäoporphyrin hervorgeht, unter diesen Verhältnissen sich negativ verhält. Daher kann die Phylloerythrin-Konstitution nicht für die Kohlendioxydbildung verantwortlich gemacht werden. Es muß also eine Carboxylgruppe im Phäoporphyrin vorgebildet sein, die nichts mit der im Rhodoporphyrin zu tun hat, welches sekundär aus Phylloerythrin entsteht. In Betracht kommt vor allem Bindung an der Methylengruppe des Phylloerythrins, das ja aus a_5 hervorgeht, gemäß IV, eine Formulierung, die wir schon in der letzten Mitteilung brachten.

Wie wir weiter sehen werden, entspricht IV allen experimentellen Ergebnissen. Der rationelle Name ist: 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-methylester-

[1]) H. Fischer, Merka u. Plötz, A. 478, 283 (1930).

Digitized by Google

6-γ-äthanon-carbonsäure-porphin. Der Propionsäurerest muß primär im Phäophorbid (und Chlorophyll) mit Methylalkohol verestert sein, denn Phäophytin gibt ja in guter Ausbeute Phäoporphyrin a_5 (Monomethyl-Verbindung) und im Phäophytin muß dann das Phytol am Äthanoncarboxyl sitzen.



IV $C_{35}H_{36}N_4O_5$

Die exakte Beweisführung bringen wir später. Die Richtigkeit der Anschauung geht aber auch aus dem Verhalten des Rhodoporphyrin-dimethylesters bei der Verseifung hervor. Hier wird zuerst das Kerncarboxyl verseift, wie durch Decarboxylierung des Rhodoporphyrin-monoesters zum Ester des Pyrroporphyrins[1]) bewiesen wurde. Hiernach ist es äußerst wahrscheinlich, daß auch im Chlorophyll selbst von der partiellen Verseifung zuerst ein Kerncarboxyl betroffen wird.

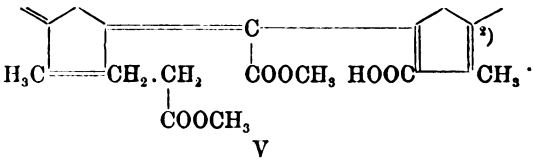
Die Carbonylgruppe in IV haben wir mit Hydroxylamin nachgewiesen. Das Monoxim ist ein Monomethylester. Mit Diazomethan entsteht ein schön krystallisierter Dimethylester, der bei 273° schmilzt, ein Beweis für das Vorhandensein der zweiten Carboxylgruppe.

Ein wesentlich anderes Resultat wurde erhalten bei der Veresterung mit Methylalkohol—Chlorwasserstoff. Hierbei bilden sich, wie schon die spektroskopische Untersuchung zeigte, zwei verschiedene Produkte und es konnten in schön krystallisiertem Zustand zwei Körper isoliert werden. Der eine erwies sich als Phylloerythrin-ester, dessen Bildung sich durch Abspaltung der freien Carboxylgruppe

[1]) A. 471, 246 (1929).

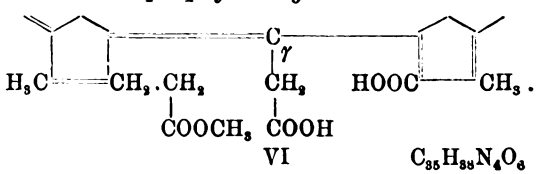
Digitized by Google

ohne weiteres erklärt. Daß Phylloerythrin vorliegt, wurde durch identischen Mischschmelzpunkt und Analyse bewiesen. Der andere Körper erwies sich als ein Triester vom Schmelzp. 243° und war überraschenderweise identisch mit Chloroporphyrin-e_6-ester, in dem drei Carboxylgruppen anzunehmen sind. Für Chloroporphyrin e_6 [1]), das ein Diester ist, haben wir früher Formel V vertreten in der Annahme, es enthalte 33 Kohlenstoffatome.



V

Durch die neuen Umsetzungen, bei denen keinerlei Kohlenstoff-Verlust eintritt, sind 35 Kohlenstoffatome für den Mono-methylester nachgewiesen und wir stellen für diesen Körper Formel VI zur Diskussion, die alle experimentellen Resultate zu erklären vermag, und zwar als Monomethylester, weil diese Form bei der Aufspaltungs-Reaktion aus Phäoporphyrin a_5 entsteht:



VI $C_{35}H_{38}N_4O_6$

Der Ester von Chloroporphyrin e_6 gibt beim energischen Abbau Phyllo-, Rhodo- und Pyrroporphyrin, ein Ergebnis, das Formel V nicht zu erklären vermag, wohl aber Formel VI. Daß der in γ befindliche Essigsäurerest sehr leicht seine Carboxylgruppe abspaltet unter Bildung von Phylloporphyrin, ist verständlich und für Phylloporphyrin kommt hiernach auch nur noch die Methyl-methin-Formel in Frage. Chloroporphyrin e_6 ist also 1,3,5,8-Tetramethyl-

[1]) A. 478, 65 (1930).

[2]) Da alle Umsetzungen beim Chlorophyll sich am Pyrrolkern III und IV vollziehen, geben wir von jetzt ab nur noch die Formeln für diese beiden Kerne.

Digitized by Google

2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-carboxy-porphin-γ-methin-essigsäure oder einfacher: Rhodoporphyrin-γ-essigsäure.

Es ist demgemäß zu schließen, daß Körper IV bei der Veresterung (methyl)-„alkoholytisch" aufgespalten wird unter Bildung des Triesters von VI. Dies wird weiter bestätigt und erhärtet durch sein Verhalten gegen methylalkoholisches Kali. Hiermit läßt sich Phäoporphyrin a_5 (auch a_6 und a_4, wieder ein Identitätsbeweis für die drei Stoffe) außerordentlich leicht aufspalten zu dem Tricarbonsäure-mono-methylester VI vom Schmelzp. 235° (unter Zersetzung), der mit Hilfe von Diazomethan sehr leicht in den Trimethylester vom Schmelzp. 254° überführbar ist und mit obigem (S. 112) beim Misch-Schmelzpunkt keine Depression gibt.

Die Formel VI läßt erwarten, daß der Trimethylester wiederum unter der Einwirkung von Alkoholat von neuem das Fünfring-System des Phylloerythrins zurückbilde, da ja die an der γ-Stellung befindliche Methylengruppe reaktionsfähig sein muß. In der Tat trat schon unter milderen Bedingungen, nämlich der Behandlung mit Soda–Pyridin, Methylalkohol-Abspaltung und Ringschluß ein unter Rückbildung von Phäoporphyrin-a_5-dimethylester (vgl. S. 121). Bemerkenswert scheint uns die leichte Phylloerythrinbildung aus Phäoporphyrin a_5 zu sein. Die Carboxylgruppe ist sehr locker gebunden, wie des weiteren durch folgende Versuche beleuchtet wird, die auch gleichzeitig das verschiedene Verhalten der drei Carboxylgruppen in VI gegen veresternden und verseifenden Einfluß erhellen.

Phäoporphyrin a_5 wurde mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert und das Veresterungsgemisch sodann mit 18-proc. Salzsäure verseift und sodann fraktioniert. Leicht konnte Phylloerythrin in krystallisiertem Zustand isoliert werden, das durch Chloroform-Aufnahme Oxim und Ester eindeutig identifiziert werden konnte.

Chloroporphyrin e_6 aus Chlorin e hat Pseudo-phylloerythrin gegeben. Wiederum erhebt sich der Verdacht, ob Pseudo-phylloerythrin nicht doch mit Phylloerythrin identisch ist, denn hier konnte zunächst Krystallchloroform-Aufnahme nur ungenügend festgestellt werden und

Digitized by Google

erst nach häufigem Umkrystallisieren aus Pyridin-Eisessig trat die Aufnahme von Chloroform ein. Pseudophylloerythrin aus Chloroporphyrin e_6 haben wir neuerdings häufig aus Pyridin-Eisessig umkrystallisiert und hiernach ebenfalls die Aufnahme von Chloroform feststellen können. Früher war auch schon nach der Behandlung mit Oleum dieser Effekt konstatiert, und doch ist es möglich, daß zwei isomere Phylloerythrine existieren. Das Chloroform wird auch nicht sofort bei der ersten Krystallisation aufgenommen, sondern langsam tritt eine Anreicherung ein, bis schließlich der richtige Wert, 1 Mol Chloroform auf 2 Moleküle, erreicht wird. Natürlich kann der Unterschied zwischen den beiden Phylloerythrinen nicht groß sein, Keto-Enol-Desmotropie kommt wohl angesichts des übereinstimmenden spektroskopischen Befundes kaum in Frage. Im übrigen werden wir auf den gesamten Fragenkomplex demnächst zurückkommen, weil auch Phäoporphyrin a_3 nach seinen Eigenschaften als Pseudophylloerythrin angesprochen werden sollte; hierüber sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Vgl. S. 121. Auch sind systematische Versuche im Gang, künstlich Phylloerythrine durch Mischkrystallisationen zu erzeugen.

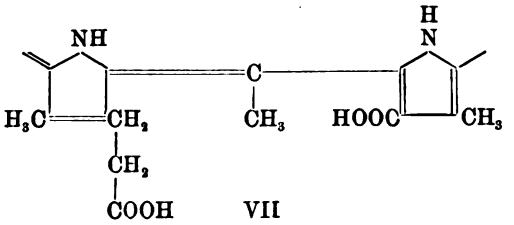
Als Hauptprodukt konnte dann weiter Chloroporphyrin e_6 als Dimethylester isoliert werden, bei dem die am Essigsäurerest und in 7-Stellung befindlichen Carboxylgruppen der Verseifung entgangen sind, während die Kern-carboxylgruppe in 6 in freiem Zustand vorliegt. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung konnte mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff die Veresterung durchgeführt werden und es entstand der Chloroporphyrin-e_6-ester vom Schmelzp. 254°, der mit dem früher beschriebenen beim Misch-Schmelzpunkt keine Depression gab.

Chloroporphyrin e_6 wurde früher[1]) durch Einwirkung von Bromwasserstoff–Eisessig im Pseudophylloerythrin übergeführt. Wir haben deshalb das Chloroporphyrin aus a_5 diesem Verfahren unterzogen und in der Tat Pseudophylloerythrin erhalten, das in den schön krystallisierten Ester übergeführt wurde, der beim Misch-Schmelzpunkt mit Phylloerythrinester keine Depression gab. Hierdurch ist wiederum die Identität der beiden „Chloroporphyrine" bewiesen. Chloroporphyrin e_6 hat früher beim Ameisensäure-Abbau Chloroporphyrin e_4 gegeben. Wir haben des-

[1]) A. 481, 152 (1930).

Digitized by Google

halb das Chloroporphyrin e_6 bzw. seinen Trimethylester aus Phäoporphyrin a_5 dem gleichen Abbau unterzogen und Chloroporphyrin e_4 hieraus erhalten können. Der Diester schmolz bei 268° und gab beim Misch-Schmelzpunkt mit e_4 aus e_6 keine Depression. Chloroporphyrin e_4 haben wir früher[1]) vermutungsweise als carboxyliertes Phyllporphyrin gemäß VII angesprochen:



VII

Hiermit stimmt sein alkalischer Abbau überein, der Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin gibt. Eisessig–Bromwasserstoff hat dasselbe Ergebnis und mit Jodwasserstoffsäure wurde 1 Mol Kohlendioxyd entbunden. Diese Feststellungen sind nur mit Formel VII zu vereinbaren und beweisen weiterhin die Formel VI für Chloroporphyrin e_6, das durch Kohlensäureverlust am Essigsäurerest in 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-carboxyl-porphin-γ-methyl-methin übergeht.

Alle Umsetzungen sind also mit Hilfe der gegebenen Formeln verständlich. Nur ein scheinbarer Widerspruch ist noch zu erörtern. Chloroporphyrin e_6 und sein Ester geben bei der Kohlensäure-Bestimmung mit Hilfe von Eisessig–Jodwasserstoff nach Versuchen des Herrn Plötz[2]) nur 1 Mol Kohlendioxyd.

Bei der Unbeständigkeit der Pyrrolessigsäuren[3]) sollte man 2 Mol CO_2 erwarten. Entweder bleibt die Kerncarboxylgruppe erhalten, wogegen aber das Verhalten von Chloroporphyrin e_4 spricht, das unter den gleichen Bedingungen sein Kerncarboxyl abgibt oder aber es tritt unter der Einwirkung von Jodwasserstoff Äthanon-Bildung ein

---

[1]) a. a. O., S. 65. [2]) A. 478, 302 (1930).
[3]) Feist, B. 35, 1557 (1902).

Digitized by Google

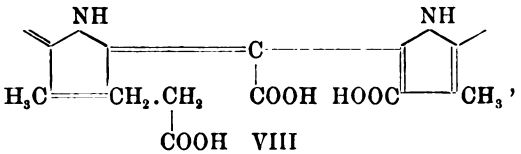
(Phäoporphyrin a_5), das ja nur 1 Mol CO_2 abgibt, wie experimentell feststeht. Endlich käme noch in Frage, daß der Essigsäurerest mit dem die Pyrrolkerne III und IV verknüpfenden Kohlenstoffatom zusammen zur Propionsäure bzw. einer Pyrrol-propionsäure reduziert wird, analog der reduktiven Bildung der Methylgruppe bei der Jodwasserstoffspaltung der Porphyrine. Daß Pyrrol-α-propionsäuren durch Stabilität ausgezeichnet sind, zeigt sich durch das beständige Verhalten einer synthetischen Pyrrol-α-propionsäure. Experimentell gestützt ist die Äthanonbildung, denn Chloroporphyrin e_6 gibt mit Eisessig–Bromwasserstoff bei niederer Temperatur Pseudophylloerythrin und bei höherer Desoxophyllerythrin.

II. Zur Konstitution des Phylloerythrins.

Nach den bisherigen Ausführungen muß Phäoporphyrin a_5 als ein carboxyliertes Phylloerythrin angesprochen werden. Die Formel des Phylloerythrins selbst ist im Sinne von I von uns eindeutig bewiesen; nur eine Feststellung von Noack und Kießling[1]) ist nicht mit dieser Formel zu vereinbaren, und zwar das Entstehen einer Tricarbonsäure durch Alkoholat. Wir haben deshalb das umständliche Verfahren der Autoren nachgearbeitet und nur Spuren der „Phylloerythrin-tricarbonsäure“ erhalten können, während die Autoren bis zu 15 Proc. Ausbeute angeben. Wir übertrugen deshalb unser Aufspaltungsverfahren für Phäoporphyrin a_5 auf Phylloerythrin und konnten eine Tricarbonsäure, die schlecht krystallisiert, bei der Veresterung aber einen schön krystallisierten Triester gibt, isolieren. Die Säure muß demnach die Konstitutionsformel VIII besitzen; es ist also eine 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-carboxyl-porphin-γ-methin-carbonsäure, einfacher: Pyrroporphyrin-6-γ-dicarbonsäure bzw. Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure

[1]) H. 193, 97 (1930).

Digitized by Google



VIII

und es muß sich um eine oxydativ-hydrolytische Aufspaltung der Äthanonbrücke des Phylloerythrins handeln. In der Tat tritt die Aufspaltung zur Tricarbonsäure nur bei Anwesenheit von Sauerstoff ein; in Stickstoff-Atmosphäre ist Phylloerythrin unter den angegebenen Bedingungen vollkommen beständig.[1]) Wir haben den Ester dann dem Abbau mit Alkoholat unterworfen und hierbei nur Rhodo- und Pyrroporphyrin erhalten, keine Spur von Phylloporphyrin.

Eisessig–Bromwasserstoff bei 50° ergibt Rhodoporphyrin und ebenso Ameisensäure bei 100°. Diese Überführungen erfolgen praktisch quantitativ und sind ganz besonders beweisend für das Vorliegen der Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, die unter dem Einfluß dieser Reagenzien ihr γ-Carboxyl verliert.

Hierdurch wird weiter die Formel VIII für die Tricarbonsäure bestätigt; eine Rückverwandlung eines Körpers dieser Konstitution in Phylloerythrin oder phylloerythrinähnliche Körper, wie sie Noack und Kiessling behaupten[2]), haben wir niemals feststellen können.

Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß dieser Körper mit der Phylloerythrin-carbonsäure der Autoren identisch ist. Der Name der Autoren führt aber nur zu Mißverständnissen, denn dieser Name käme ja für Phäoporphyrin a_5 in Frage und wir ersetzen ihn deshalb durch *Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure.*

Daß die freie Tricarbonsäure schlecht krystallisiert, liegt an der partiellen Anhydrisierung zwischen den benachbarten Carboxylgruppen in 6- und in γ-Stellung; über ein Anhydrid berichten wir später (vgl. S. 122). Der Abbau des Phylloerythrins zur Tricarbonsäure entspricht voll-

[1]) Im Gegensatz zu den Angaben von Noack u. Kiessling, H. 182, 25 (1930).

[2]) H. 182, 25 (1930).

Digitized by Google

kommen dem Verhalten des Naphtenons, das unter dem Einfluß von Alkali und Sauerstoff in Naphtalsäure[1]) übergeht, die ja auch sehr leicht ein Anhydrid gibt. Die Aufspaltung durch alkalischen Abbau zum Phyllo- und Rhodoporphyrin beim Phylloerythrin steht in Analogie zum Verhalten des Desoxybenzoins, das beim alkalischen Abbau Benzoesäure und Toluol gibt. Toluol entspricht dem Phylloporphyrin, Rhodoporphyrin der Benzoesäure. Unsere Phylloerythrin-Formel ist mit Sicherheit bewiesen und erklärt sämtliche Umsetzungen.

III. Über Methylphäophorbid a.

Willstätter hat aus Phäophytin bei Behandlung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff Methylphäophorbid gewonnen, in welchem der Phytolrest des Phäophytins durch Methyl ersetzt ist. Es ist also ein Dimethylester, da Phäophytin bereits ein Methoxyl enthält. Methylphäophorbid ist indifferent. Die Analysen des Methylphäophorbids stimmten am besten auf eine Formel $C_{36}H_{38}N_4O_6$, die auch Conant bestätigt hat.[2])

Vor kurzem wurde Methylphäophorbid von Noack und Kießling durch Reduktion mit Ameisensäure–Eisen in einen Dimethylester von der Formel $C_{35}H_{38}N_4O_5$, bzw. $C_{36}H_{40}N_4O_5$ übergeführt, den die Autoren als Methyl-protophäophorbid bezeichnen. Sie selbst[3]) weisen auf die Ähnlichkeit mit Phäoporphyrin a_5 hin, welches ein Mono-methylester ist.

Lange vor der Veröffentlichung von Noack waren wir mit der Jodwasserstoff-Reduktion des Methylphäophorbids beschäftigt, die in analoger Weise wie die des Phäophorbids durchgeführt wurde und wir erhielten dabei einen Dimethylester von der Formel $C_{36}H_{38}N_4O_5$ in schön krystallisiertem Zustand, der nach dem Schmelzpunkt von 273° und Misch-Schmelzpunkt sich als identisch erwies mit dem Diazomethan-Ester von Phäoporphyrin a_5 und dessen Kon-

[1]) Beilstein, VII, 410 (1925).
[2]) Conant u. Moyer, Am. Soc. 52, 3013 (1930).
[3]) a. a. O., S. 102.

Digitized by Google

stitutionsformel durch die des Dimethylesters von IV auf S. 111 auszudrücken ist. Der Körper ist also 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsaures methyl-porphin-6-γ-äthanon-carbonsäure-methylester. Beide Methoxyle halten die kurz dauernde Behandlung mit Jodwasserstoff aus. Der Körper ist also *Phäoporphyrin a_5-dimethylester.* Es scheint uns nicht zweckmäßig zu sein, für den Ester eines bereits bekannten Körpers einen neuen Trivialnamen einzuführen.

Abweichend von Phäoporphyrin a_5 ist nur der spektroskopische Befund der Autoren.[1]) Diese geben als erstes Band in Äther und Chloroform eine breite Absorption an, die Phäoporphyrin a_5 und unser Ester nicht besitzen. Dies ist bedingt durch eine Verunreinigung, die die Absorptionsbande bei etwa 648 verursacht; durch Umkrystallisieren ist sie vollkommen entfernbar. Im übrigen haben wir das Verfahren der Autoren nachgearbeitet und durch direkten Vergleich die Identität bewiesen.

In seinen Reaktionen verhält sich der Diester, wie zu erwarten war, durchaus analog dem Phäoporphyrin-a_5-monomethylester. Mit methyl-alkoholischem Kali entsteht eine Tricarbonsäure, die durch Verestern mit Diazomethan einen Triester gibt, der im Schmelzpunkt (254°) und Misch-Schmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_6 aus Phäoporphyrinester a_5 keine Depression gibt. Das Aufspaltungsprodukt von VI läßt sich mit Pyridin–Soda wieder in Phäoporphyrin-a_5-dimethylester zurückführen; Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt geben keine Depression. Durch Ameisensäure-Abbau entsteht Phylloerythrin, das man auch direkt aus Methylphäophorbid durch Ameisensäure-Abbau erhalten kann. Identifizierung erfolgte durch Darstellung des Oxims, das mit dem des Phylloerythrins durch Analyse, Krystallform, Spektrum als identisch erkannt wurde. Wie zu erwarten, gibt auch Phäoporphyrin-a_5-dimethylester ein schön krystallisiertes Oxim.

Ein interessantes Ergebnis hatte die Behandlung von Phäoporphyrin-a_5-dimethylester mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff. Während der Monoester unter den gleichen

[1]) H. 193, 121 (1930).

Digitized by Google

Bedingungen neben Chloroporphyrin-e_6-trimethylester freies Phylloerythrin (vgl. S. 111) gibt, tritt hier keinerlei Phylloerythyrinbildung ein, lediglich alkoholytische Aufspaltung zum Chloroporphyrin-e_6-trimethylester, wie durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt eindeutig nachgewiesen werden kann. Daraus folgt, daß im Phäoporphyrin a_5, erhalten aus Phäophorbid, die an der Äthanongruppe sitzende Carboxylgruppe in freiem Zustand vorhanden ist. Diese Carboxylgruppe muß also im Phäophytin mit Phytol verestert gewesen sein.

Wir wollen nicht verschweigen, daß diese Feststellungen im Gegensatz zu denen von Conant[1]) stehen. Conant hat bei der Pyro-Reaktion des Phäophorbids Kohlensäureabspaltung und Bildung einer Pyroverbindung mit drei Sauerstoffatomen, das Pyrophäophorbid a, beobachtet; da der neue Körper noch einen Propionsäurerest enthält, sollte an diesem das Phytol gebunden sein. Bei diesen brutalen Reaktionen sind sekundäre Prozesse niemals ausgeschlossen. Im übrigen wird Pyrophäophorbid a wahrscheinlich die Muttersubstanz des Phylloerythrins in der Chlorophyll-Reihe sein und sollte sich bei der milden Jodwasserstoff-Reduktion wohl in Phylloerythrin überführen[2]) lassen. Wir halten unsere Beweisführung für eindeutig; eine Wanderung der Methoxyle kommt nicht in Frage.

IV. Über Chlorin e, die Chloroporphyrine sowie Phäophorbid.

Chlorin e entsteht bei der kurz dauernden Verseifung aus Phäophytin oder Phäophorbid. Mit Diazomethan entsteht ein schön krystallisierter Trimethylester[3]), während Dimethylsulfat je nach den angewandten Bedingungen einen Trimethyl- oder Dimethylester, Methylalkohol—Chlorwasserstoff dagegen nur einen Dimethylester gibt.

Der Diazomethanester ist durch besondere Stabilität ausgezeichnet, wie insbesondere von Conant[4]) gezeigt

---

[1]) Am. Soc. 51, 3668 (1929).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat Herr Filser durch Pyridin-Abbau von Methylphäophorbid a bei 150° einen mit Methylpyrophäophorbid a identischen Körper erhalten, der in der Tat bei 7minütiger Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in üblicher Weise Phylloerythrin-*Ester* gibt, wiederum ein Beweis für das Haften des Phytolrestes an der an dem isocyclischen Ring haftenden Carboxylgruppe.

[3]) Treibs u. Wiedemann, A. 466, 264 (1928).

[4]) a. a. O.

Digitized by Google

wurde. Der Trimethylester von Chlorin e besitzt sechs Sauerstoffatome, das freie Chlorin e sieben. Von Willstätter ist auch eine Anhydroform mit 5 Sauerstoffatomen beschrieben und bei der Verseifung des Chlorin-e-esters erhält man ein Chlorin e mit 6 Sauerstoffatomen. Der Abbau des Trimethylesters von Chlorin e mit Eisessig–Jodwasserstoff ergibt einen Dimethylester, das Chloroporphyrin e_6, von dem wir, entsprechend dem Programm in der letzten Mitteilung, die Oximbildung mit Hilfe von Hydroxylamin und Soda in Pyridinlösung zu erzielen suchten. Diese Reaktion trat nicht ein. Überraschenderweise erfolgte Übergang in Phäoporphyrin a_5.

So wurde zum erstenmal Chloroporphyrin e_6 in Phäoporphyrin a_5 übergeführt. Chloroporphyrin e_6 wird also durch Formel VI wiedergegeben. Daß Phäoporphyrin a_5 erhalten wurde, konnte weiter bewiesen werden durch Behandlung des früher beschriebenen Chloroporphyrin-e_6-trimethylesters mit Pyridin und Soda, wobei Bildung von Phäoporphyrin a_5-dimethylester erfolgt. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt ergaben keinerlei Depression.

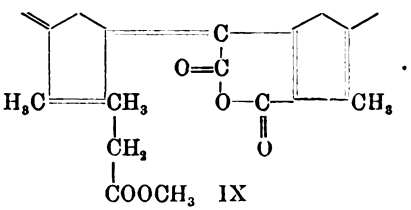
Auch weitere Umsetzungen beweisen diesen Zusammenhang. So gibt Chloroporphyrin e_6 mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bariumcarbonat in Alkohol das Oxim des Phäoporphyrins a_5. Die Umsetzung ist so zu erklären, daß primär wiederum Ringschluß zu Phäoporphyrin a_5 erfolgt, das dann sekundär mit dem Hydroxylamin reagiert. In ähnlicher Weise muß auch die Bildung von Desoxo-phyllerythrin aus Chloroporphyrin e_6 mit Bromwasserstoff–Eisessig bei 180° gedeutet werden. Hier erfolgt wieder primär Ringschluß zum carboxylierten Phyllo-erythrin, das unter Abspaltung von Kohlensäure und Reduktion der CO-Gruppe in Desoxo-phyllerythrin übergeht.

Früher haben wir schon den Übergang von Chloroporphyrin e_6 in Pseudophylloerythrin beschrieben; die Reaktion haben wir noch oft wiederholt und immer bestätigt gefunden. Das Pseudophylloerythrin krystallisiert in vom Phylloerythrin charakteristisch verschiedenen Krystallen; vgl. die Figuren A. 481, 152—153 (1930). Fig. 4 gibt die Krystallisation aus Chloroform wieder in einheitlichen Nadeln, ohne daß eine Chloroformaufnahme zu erzielen war und ist. Als dieses

Digitized by Google

Präparat dreimal aus Pyridin-Eisessig umkrystallisiert und dann in der Röhre aus Chloroform krystallisiert wurde, erschienen die typischen Sechsecke des chloroformhaltigen Phylloerythrins. Auch die Analyse zeigte wieder, daß Chloroform in stöchiometrischem Verhältnis aufgenommen wurde; vgl. S. 113.

Im übrigen verhält sich Pseudo-phylloerythrin vollkommen analog dem Phylloerythrin. Mit methylalkoholischem Kali bei Anwesenheit von Sauerstoff geht es glatt über in Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, die mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff einen schön krystallisierten Ester vom Schmelzp. 167—168° gab, der beim Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol seinen Schmelzpunkt nicht änderte. Nach dem Trocknen bei 90° stieg der Schmelzpunkt auf 264° und die Analyse zeigte, daß ein Monomethylester vorliegt. Aus Äther geht der Körper nicht in Ammoniak hinein, enthält also keine freie Carboxylgruppe; ihm kommt also Formel IX eines Säureanhydrids zu:



IX

Das Verhalten dieses Monoesters, der wieder die leichte Veresterbarkeit der Propionsäure-Seitenkette im Gegensatz zu der der Kern-carboxylgruppen beweist, stimmt durchaus mit der Konstitutionsauffassung von VIII überein, denn die beiden Carboxylgruppen sind ja im Molekül eng benachbart, so daß die leichte Anhydrisierung theoretisch zu fordern ist.

Mit Diazomethan entsteht aus dem aufgespaltenen Pseudophylloerythrin der schön krystallisierte Trimethylester der Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, der mit dem aus Phylloerythrin keine Depression gibt. Die Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure gab beim Abbau mit Bromwasserstoff–Eisessig in Bestätigung ihrer Konstitution nur Rhodo- und Pyrroporphyrin, Phylloporphyrin und Desoxo-phyllerythrin fehlten. Ganz analog war das Verhalten beim alkalischen Abbau,

Digitized by Google

bei dem unter den günstigsten Bedingungen des Abbaus der Chlorophyllderivate zu Phylloporphyrin in fast quantitativer Ausbeute Rhodoporphyrin entstand.

Aus diesen Befunden läßt sich ein einigermaßen wahrscheinliches Bild von Chlorin e gewinnen. Am ehesten wird im Chlorin e ein freier Propionsäure-, ein Essigsäure-Rest und eine Kerncarboxylgruppe genau wie in der Rhodoporphyrin-γ-essigsäure (VI, S. 112) vorhanden sein. So wird die Existenz des Trimethylesters mit Diazomethan leicht verständlich. Daß dem freien Chlorin e dann sieben Sauerstoffatome zukommen, kann sich durch Hydratbildung angesichts der zahlreichen Carboxylgruppen erklären, die Anhydroform Willstätters wäre dann ein Anhydrid, dessen Existenz auch plausibel ist. Auf eine weitere Möglichkeit gehen wir nachher ein. Auch die verschiedenen Resultate bei der Veresterung sind verständlich, denn bereits im Rhodoporphyrin sind die beiden Carboxylgruppen keineswegs gleichwertig[1]) (vgl. auch S. 111).

Wir halten den abweichenden spektroskopischen Befund von Chlorin e und Chloroporphyrin e_6 bedingt durch eine besondere Struktur des Porphinkerns. Vorher aber fragt es sich, ob die Existenz der Chloroporphyrine e_5, e_4, e_3 mit der Konstitutionsformel von Chlorin e als „Isoporphin" mit Propionsäure, Essigsäure und Kerncarboxyl vereinbar ist.

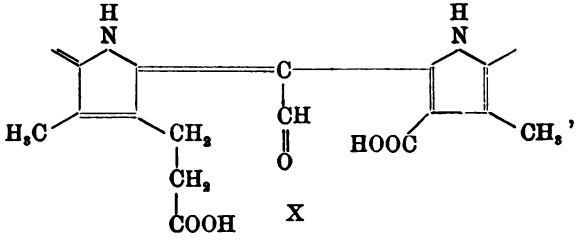
Chloroporphyrin e_4 bestätigt durchaus diese Anschauungen. Mit Ameisensäure entsteht es aus Chloroporphyrin e_6, der Alkoholat-Abbau gibt Phylloporphyrin, Rhodoporphyrin und Pyrroporphyrin, mit Eisessig–Jodwasserstoff wird ein Mol Kohlendioxyd entbunden. Dies stammt aus dem Carboxyl in 6-Stellung. Chloroporphyrin e_4 ist carboxyliertes Phylloporphyrin gemäß VII. Was Chloroporphyrin e_3 anlangt, so haben wir schon früher[2]) auf seine außerordentliche Ähnlichkeit mit Phylloporphyrin hingewiesen. Auch die Elementaranalyse gab keinen sicheren Entscheid. Vor

[1]) H. Fischer, A. Treibs u. Hummel, A. 471, 237 (1929).
[2]) A. 478, 83—85 (1930).

Digitized by Google

kurzem hat Conant[1]) Chloroporphyrin e_3 als Gemisch angesprochen, hat aber den Körper durch Jodwasserstoff-Abbau dargestellt, während wir Ameisensäure nehmen. Der Jodwasserstoff-Abbau führt nicht zu Chloroporphyrin e_3, sondern zu Chloroporphyrin e_5, dessen Besprechung wir uns nunmehr zuwenden.

Chloroporphyrin e_5 entsteht aus der freien Chlorin-e-tricarbonsäure mit Jodwasserstoff–Eisessig; beim Ameisensäure-Abbau wird daraus Rhodoporphyrin gebildet, mit Alkoholat tritt Pyrroporphyrin hinzu, bei der Veresterung entstehen zwei isomere Ester, der mit Methylalkohol–HCl bereitete schmilzt bei 272°, der mit Diazomethan hergestellte bei 284°; beide sind Dimethylester, sind spektroskopisch verschieden und geben Depression im Misch-Schmelzpunkt. Entscheidend für die Konstitution ist folgende neue Feststellung. Bei der Behandlung nach Wolff-Kishner wird *Phylloporphyrin* erzeugt, hiernach dürfte



X

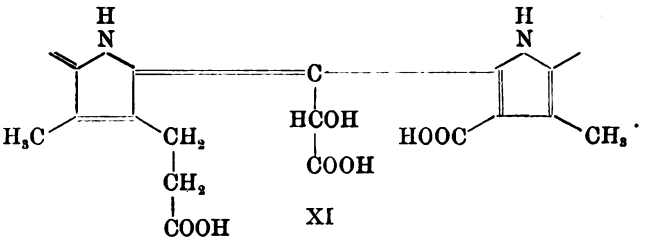
Formel X, die wir bereits[2]) aufstellten, bewiesen sein. Es handelt sich also um ein γ-Formyl-rhodoporphyrin. Die Aldehyd-Gruppe wird weiter erhärtet durch Bildung eines Oxims, das anscheinend mit der benachbarten Carboxylgruppe ein Anhydrid eingeht, worauf seine grüne Farbe hinweist. Mit Eisessig–Jodwasserstoff wird 1 Mol Kohlendioxyd entbunden. Alle experimentellen Resultate erklären sich hiermit, nur nicht die beiden isomeren Ester, und wie die Bildung eines solchen Formyl-porphyrins aus Chlorin e erfolgt. Der Essigsäurerest müßte oxydativ in die Aldehyd-

[1]) Am. Soc. 53, 363 (1931).
[2]) A. 478, 61 (1930).

Digitized by Google

gruppe übergehen, was unter dem Einfluß von Jodwasserstoff unverständlich ist.

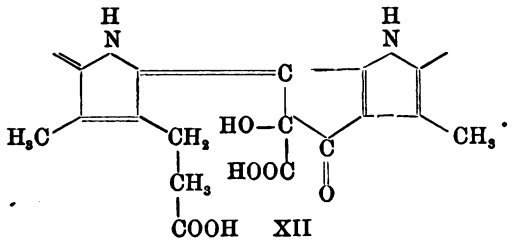
Zum näheren Verständnis müssen wir weiter ausholen und zunächst auf die Beziehungen zwischen Chlorin e und Phäophorbid eingehen. Im Verein mit Feststellungen von Conant[1]), die jüngst erfolgt sind, läßt sich für Phäophorbid eine befriedigende Formulierung finden. Conant hat durch kurzdauernde Verseifung von Phäophorbid und Phäophytin Phäopurpurin 7 isoliert, dem auf Grund des Abbaus zu Rhodoporphyrin unter Abspaltung von Oxalsäure u. a. Formel XI zuerteilt wird, die wir in der Lactonform seinerzeit für Chlorin e aufgestellt hatten.[2])



XI

Die Entstehung dieses Körpers, also einer Rhodoporphyrin-γ-glykolsäure durch Hydrolyse, erklärt sich, wenn wir im Phäophorbid an dem an der γ-Methingruppe befindlichen Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe annehmen.

Folgender Zustand (XII) muß im Phäophorbid vorhanden sein:



XII

Bei der hydrolytischen Aufspaltung muß das Carbinol Phäopurpurin 7 (XI) entstehen, während der reduktive Abbau

[1]) a. a. O. [2]) A. 478, 60 (1930).

Digitized by Google

die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt und dann Phäoporphyrin a_5 erzeugt. Nimmt man diese Formulierung für Phäophorbid an, so ergibt sich für das freie Chlorin e mit 7 Sauerstoffatomen eine Formulierungsmöglichkeit, die identisch ist mit Formel XI. Daß ein Körper dieser Konstitution bei der Veresterung mit Diazomethan einen Trimethylester mit 6 Sauerstoffatomen liefert, erklärt sich zwanglos durch die bekannte reduzierende Wirkung des Diazomethans. Der Ester von Chlorin e enthält demgemäß die Propionsäure-, Essigsäure- und Carboxyl-Gruppe, für Chlorin e mit 7 Sauerstoffatomen schlagen wir Formel XI vor und stützen diese Anschauung mit der Auffindung von Chloroporphyrin e_5 (γ-Formyl-rhodoporphyrin), dessen Entstehung aus XI durch Ameisensäureabspaltung sich zwanglos erklärt. Synthetische Versuche, rückwärts aus Chloroporphyrin e_5 (γ-Formyl-rhodoporphyrin) die Glykolsäure-Seitenkette zu erzeugen, sind im Gange, und wir sind sehr gespannt, ob bei diesen Versuchen dann Phäopurpurin VII auftritt oder ein Isomeres. Übrigens haben wir bei den Isomeriemöglichkeiten der beiden Ester von Chloroporphyrin e_5 (γ-Formyl-rhodoporphyrin) die Möglichkeit einer Oxymethylenform noch nicht in Betracht gezogen. Weitere Untersuchungen werden wohl bald Klarheit bringen.

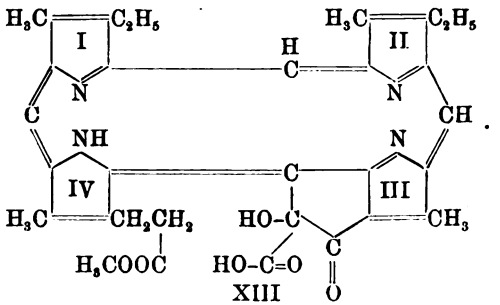
Wir glauben, daß die Seitenkettenformulierung im Phäophorbid und damit auch im Chlorophyll a selbst aufgeklärt ist und es handelt sich nur noch darum, den Zustand zu formulieren, in dem sich das Pyrrolgerüst im Phäophorbid und Chlorin e befindet, d. h. welche Umwandlungen sich auf dem Weg von Chlorophyllid bzw. Phäophorbid zum Porphyrin ereignen.

Jodwasserstoff und allgemein reduzierende Reagenzien sind es, die die Porphyrine aus Chlorophyll erzeugen. Man wird deshalb den Kern des Chlorophylls als ein Dehydrierungsprodukt der Porphyrine auffassen können und wir stellen dafür Formel XIII zur Diskussion.

Bei einem Körper von derartiger Konstitution sind natürlich zahlreiche Isomere möglich, wobei die β-Methylseitenketten durchaus mit in Betracht gezogen werden

Digitized by Google

können. Wir denken an Isomeriemöglichkeit z. B. Verschiebung des H-Atoms im CH_3 von Kern IV zum C-Atom zwischen I und IV, wie bei Citraconsäure und Itaconsäure.[1]) Für



XIII

das komplex gebundene Magnesium könnte man Eintritt an der OH- und NHGruppe annehmen. Ein solch abnormer Porphinkern würde auch die Unstabilität der Komplexsalze erklären und die Tatsache, daß es nach Grignard nicht gelingt, in die Chlorophyllderivate Magnesium einzuführen unter Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes. Über letztere Untersuchungen berichten wir demnächst ausführlich.

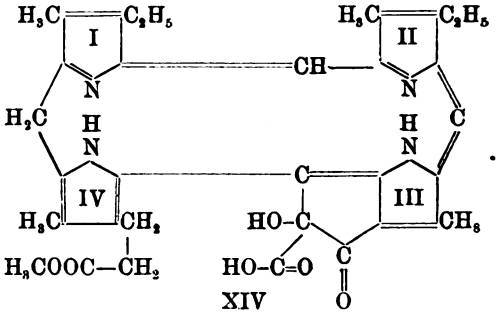
In Frage käme noch eine einfache Isomerisation im Porphinsystem, denn durch bloßes Erhitzen der Porphyrine auf höhere Temperatur[2]) im indifferenten Medium wird ja das Chlorin- bzw. Rhodinspektrum erzeugt, das beim Erkalten dann wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Aus unseren Arbeiten folgt nun die einseitige Belastung im Chlorophyll durch negative Gruppen; diese sind es, die für das Chlorophyll charakteristisch sind und man kann sich wohl vorstellen, daß die einseitige Belastung abnorme Eigenschaften des Kerns bedingt, so daß eine Stabilisierung eines „Iso-porphinrings" etwa in folgendem Sinne (XIV) statthat.

Eine experimentelle Stütze für diese Auffassung kann man in der Tatsache der Chlorinbildung aus Porphyrinogenen durch Oxydation erblicken[3]), wobei in diesen syn-

[1]) Vgl. A. 466, 200 (1928). [2]) A. 473, 227 (1929).
[3]) H. Fischer u. Helberger, A. 471, 279 (1929); A. 479, 80 (1930).

Digitized by Google

thetischen Chlorinen entweder Pyrrolinkerne oder Methylengruppen anzunehmen sind, die das Chlorinspektrum dann bedingen. Bei Annahme solcher Formulierungen, ent-



XIV

sprechend XIV, würden die beiden Imingruppen Magnesium komplex zu binden imstande sein und die für das Chlorophyll charakteristische Atomanordnung zwischen Pyrrolkern III und IV bleibt unberührt. Dies hat einen großen Vorteil, weil wir ja bei der reversiblen Umwandlung zwischen e_6 und a_5 gesehen haben, wie leicht sich dieses isocyklische Fünfring-System öffnet und schließt. Man hat damit eine ausgezeichnete Erklärung für die Phasenprobe des Chlorophylls und seiner nächsten Derivate, wobei noch weitere Komplikationen durch gelegentliche Lactonbildung und Öffnung zwischen dem Propionsäurerest und der tertiären Alkoholgruppe eintreten können, ähnlich den früheren Formulierungen.[1])

Im übrigen ist auch der Phäo-purpurin-Prozeß Conants anscheinend eine komplizierte Reaktion. Mit Alkoholat entsteht zuerst ein wenig charakteristisches Chlorinspektrum und erst bei der Veresterung tritt das typische Vierbanden-Spektrum des Purpurins auf. Sicherlich also erfolgt beim Veresterungsprozeß eine Konstitutionsänderung, die freilich nicht sehr beträchtlich zu sein braucht.

Ist doch Chlorin e mit seinen drei offenen Seitenketten spektroskopisch nahezu identisch mit Phäophorbid a, in

[1]) H. Fischer u. Moldenhauer, A. 478, 60 (1930) Formel I und II.

Digitized by Google

dem der isocyclische Fünfring neben den vier Pyrrolringen gefordert werden muß.

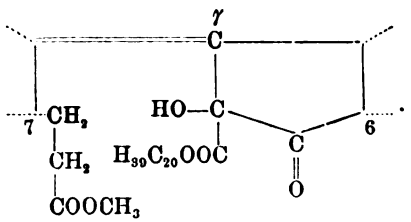
Die bisherige Untersuchung in der Porphinreihe hat aber überall einen erheblichen Unterschied zwischen dem Porphyrin mit Ring und offener Formulierung ergeben, denn die offenen Porphyrine, Rhodoporphyrin, Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, Rhodoporphyrin-γ-essigsäure sind spektroskopisch nahezu identisch, die mit Ring: Phylloerythrin, Phylloerythrin-carbonsäure (= Phäoporphyrin a_5) zeigen eine Abweichung des ersten Rotstreifens um etwa 3 mμ. Offensichtlich ist dies durch die Ringbildung bedingt im Verein mit der Ketogruppe, die wohl vor allem für den scharf ausgeprägten dritten Streifen (in Gelbgrün) verantwortlich zu machen ist, denn mit Desoxo-phyllerythrin verzeichnen wir wieder einen Spektraltyp, der dem Pyrroporphyrin recht ähnlich ist. Eine starke Stütze dieser Anschauung ist gegeben im spektroskopischen Verhalten von Chloroporphyrin e_5 (Formyl-γ-rhodoporphyrin). Hier entspricht der (schwach ausgebildete) Rotstreifen der offenen Formulierung, während der Grünstreifen in der Ausbildungsart durchaus analog den Porphyrinen mit Ketogruppen im Ring ist, denn Diacetyl-deuteroporphyrin und Acetyl-pyrroporphyrin haben wohl den typischen Rotstreifen, der Grünstreifen ist aber „normal". Als allgemeines Gesetz bestätigt sich auch hier wieder die Regel der Verschiebung des spektroskopischen Bildes durch negative Gruppen nach Rot, im übrigen werden auch hier die Befunde weiterer synthetischer Porphyrine maßgebend sein. Aber diese Gesetzmäßigkeiten haben sich bis jetzt nur in der Porphinreihe bestätigt, während bei den synthetischen Chlorinen im Gegensatz dazu immer identische oder nahezu identische spektroskopische Befunde unabhängig von der Art der Substituenten erhoben wurden.[1]) Wir glauben deshalb der ähnlichen Spektralerscheinung bei Chlorin e und Phäophorbid a keine entsprechende Bedeutung (etwa im Sinne einer offenen Seitenkettenformulierung im Phäophorbid a,

[1]) A. 471, 291 (1929).

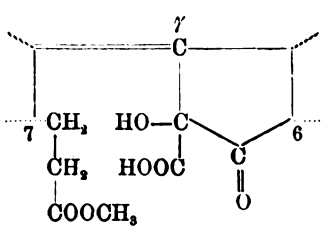
Digitized by Google

statt des isocyclischen Fünfringes) beilegen zu müssen, um so weniger, als durch die Alkali-Einwirkung ja Phäoporphyrin a_5 außerordentlich leicht aufspaltbar ist und Chlorin e mit der offenen Formel die Tatsache der so leichten Abspaltbarkeit von 2 Mol CO_2[1]) unter Phylloporphyrinbildung allein zu erklären imstande ist.

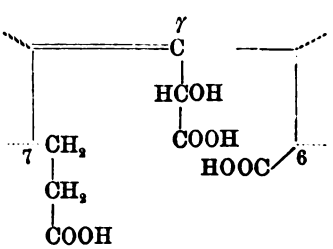
Im folgenden geben wir dann die Formel des Chlorophylls a und seiner nächsten Derivate übersichtlich wieder, wobei wir wiederum nur die charakteristischen Atomgruppen formulieren:



Beim Übergang in Phäophytin a erfolgt lediglich Abspaltung des komplex gebundenen Magnesiums. Beim Übergang in Phäophorbid a wird das Phytol hydrolytisch abgespalten. Beim Übergang in Methylphäophorbid wird $C_{20}H_{39}$ durch Methyl ersetzt. Chlorin e ist dagegen eine freie Säure, und Phäophorbid a und Chlorin e_7 unterscheiden sich prinzipiell entsprechend folgenden Formulierungen:



Phäophorbid a



Chlorin e_7.

Phäophorbid enthält den Ring, Chlorin e nicht. Bei allen Formeln ist das zugrunde liegende Ring-System mit 30 C-Atomen festgelegt. Nur die Anzahl der H-Atome ist

[1]) A. 478, 93 (1930).

Digitized by Google

unsicher, beim Chlorophyll sind es 28—30, bei den Derivaten 30—32 (vgl. Ausführungen S. 126 u. 127). Für Chlorophyll a sind, wenn die Estergruppen nicht mitgerechnet werden, 34 C-Atome bewiesen, die gleiche Zahl, die das Hämin besitzt.

Schließlich sei noch auf die relativ nahen verwandtschaftlichen Beziehungen des Chlorophylls zum Hämin hingewiesen, die jetzt offen liegen. Im Hämin ist außer der Abspaltung des komplex gebundenen Eisens Reduktion der beiden Vinylgruppen eingetreten, sodann Oxydation des Propionsäurerestes in β-Stellung zur Ketonsäure, deren reaktionsfähige α-Methylengruppe dehydrierenden Ringschluß mit der γ-Methingruppe des Porphinsystems eingeht. Wir haben damit die Formel IV des Phäoporphyrins a_5 vor uns, an dem nur noch Oxydation des tertiären Wasserstoffatoms zu erfolgen hat, wobei gleichzeitig eine Isomerisation oder Dehydrierung des Porphin-Ringsystems stattfinden muß, um die Formel des Phäophorbids zu erzeugen. Phäoporphyrin a_5 wäre also ein hypothetisches biologisches Zwischenprodukt zwischen Hämin nnd Chlorophyll und nachdem O. Warburg vor kurzem auf die Ähnlichkeit des Spirographis-Hämins mit dem Eisensalz von Phäoporphyrin a_6 hingewiesen hat und die Analysen des Spirographis-Hämins leidlich mit denen des Eisensalzes von Phäoporphyrin a_5 übereinstimmen, könnte man Spirographis-Hämin vielleicht als ein solches Zwischenprodukt ansprechen. Die vergleichende Untersuchung der beiden Hämine wird von beträchtlichem Interesse sein.

Die Frage nach dem Ätioporphyrin des Chlorophylls ist auch durch die vorliegende Arbeit beantwortet. Weder Phyllo- noch Pyrroätioporphyrin liegen dem Chlorophyll a zugrunde, sondern das decarboxylierte Phylloerythrin bzw. Desoxophyllerythrin, wenn das sauerstofffreie Ringsystem als Grundlage angenommen werden soll.

Chlorophyll b scheint den für Phylloerythrin charakteristischen isocyclischen Ring nicht zu enthalten; wenigstens konnte von Herrn Broich weder aus Phäophorbid b noch Rhodin g bis jetzt Phylloerythrin oder Desoxophyllerythrin

Digitized by Google

isoliert werden. Das biologische Schicksal des Chlorophyll b ist noch unklar.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir auch an dieser Stelle ergebenst für die zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel.

Versuche.

Phäoporphyrin „a_6“ (Süs).

Bei der Darstellung wurde nach der älteren Vorschrift[1]) verfahren. Je 1 g Phäophorbid a wird mit 150 ccm Eisessig versetzt und zu der am Wasserbad auf 65° erwärmten tief grün gefärbten Lösung 20 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) gegeben. Sobald der Umschlag der Farbe der Lösung von Grün über Schmutzigbraun nach Rotbraun eingetreten ist, wird sofort in 3 Liter Äther gegossen und das gebildete Porphyrin durch starkes Verdünnen und Neutralisation mit Ammoniak in Äther getrieben. Die tief rot gefärbte ätherische Lösung wird 2mal mit je 300 ccm 12-proc. HCl und dann mit 15-proc. HCl bis zum Verschwinden des Porphyrinspektrums ausgezogen. Jeder einzelne Auszug muß sofort, um weitere Veränderungen durch längeres Stehen in stärkerer Salzsäure zu verhindern, durch Neutralisation in Äther getrieben werden. Die dabei an der Trennungsschicht auftretenden Flocken, nahezu reines „a_6“ enthaltend, werden mit der ätherischen, porphyrinhaltigen Schicht der Fraktionierung unterworfen. Die mit 1—2-proc. HCl erhaltenen Auszüge nehmen große Mengen eines wahrscheinlich sekundär aus „a_6“ entstandenen mit dem später beschriebenen und schon länger bekannten Chloroporphyrin e_6 äußerst ähnlichen Porphyrins auf, dessen nähere Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die mit 3-, 4- und 5-proc. HCl erhaltenen Fraktionen stellen Gemische zwischen „a_6“ und diesem Nebenporphyrin dar. Der im Restäther noch verbliebene Porphyrinanteil, spektroskopisch reines „a_6“

[1]) H. Fischer u. R. Bäumler, Sitz.-Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1929.

Digitized by Google

neben geringen Mengen Chlorin, wird mit 15-proc. HCl ausgezogen, nochmals in Äther getrieben und nach Auswaschen durch Einengen der ätherischen Lösung zur Krystallisation gebracht, wobei das in Äther leicht lösliche, in geringer Menge vorhandene Chlorin in Lösung bleibt. Es resultieren schön ausgebildete, schräg abgeschnittene Prismen bis sechseckige Tafeln mit blauviolettem Oberflächenglanz. Ausbeute 0,12—0,15 g reinsten Materials.

Zur Analyse wurde jeweils noch 2mal aus Pyridin-Äther umkrystallisiert, wobei ebenfalls sechseckige Tafeln erhalten wurden. Trockentemperatur 90° im Vakuum über P_2O_5.

4,104, 4,732, 4,972, 4,540 mg Subst.: 10,680, 12,180, 12,820, 11,120 mg CO_2, 2,365, 2,640, 2,820, 2,400 mg H_2O. — 4,235, 3,227, 3,555 mg Subst.: 0,371 (21°, 719 mm), 0,284 (21°, 722 mm), 0,310 (19°, 722 mm) ccm N_2. — 5,420 mg Subst.: 1,467 mg AgJ (korr.).

	$C_{35}H_{36}N_4O_5$			
Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46	OCH_3 5,24
Gef.	„ 70,97, 70,21 70,32, 70,45	„ 6,45, 6,21 6,23, 6,24	„ 9,62, 9,71 9,67	„ 5,69.

Für die einzelnen Analysen wurden jeweils neu bereitete Substanzen verwendet. Ein Teil einer Analysensubstanz wurde mit Chloroform extrahiert, wobei nur Spuren von Halogen gefunden wurden, so daß die Annahme eines Gehaltes an Phylloerythrin, das, wie aus dem Folgenden hervorgeht, aus Phäoporphyrin a_5 bei längerer Behandlung mit starken Säuren entstehen kann, und von diesem sehr schwer zu trennen wäre, hinfällig ist. Unsere Analysenzahlen sprechen demnach eindeutig für das Vorliegen eines Porphyrins mit nur 5 Sauerstoffatomen. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit dem im folgenden beschriebenen Phäoporphyrin a_5.

Veresterung mit Diazomethan.

Die Lösung von 0,1 g reinstem, durch Fraktionierung gewonnenen Phäoporphyrin „a_6“ in Pyridin wurde in 2 Liter Äther gegossen. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit 2-proc. HCl wurde der ätherischen Porphyrinlösung das Pyridin entzogen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und filtriert. Zu der klaren Lösung wurde eine ätherische Lösung von

Digitized by Google

Diazomethan (etwa 0,2 g) gegeben. Nach Stehen über Nacht war die Veresterung vollständig, kenntlich daran, daß beim Durchschütteln einer Probe mit verdünntem Ammoniak alles in Äther verblieb. Die ätherische Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingeengt, wobei sich der Ester in langen Nadeln neben sechsseitigen Tafeln abschied. Der Ester ist in Chloroform schwer löslich und wurde durch Lösen in viel Chloroform, Einengen und Zugabe einiger Tropfen Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei wurden schöne Rauten mit blauviolettem Oberflächenglanz erhalten. Schmelzpunkt 273°. Spektroskopisch identisch mit dem freien Porphyrin. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diazomethanester aus Phäoporphyrin a_5 ergab keine Depression.

3,705 mg Subst.: 9,680 mg CO_2, 2,153 mg H_2O. — 3,412 mg Subst.: 0,297 ccm N (17°, 720 mm). — 5,100 mg Subst.: 3,450 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 71,30	H 6,27	N 9,24	$2OCH_3$ 10,23
	Gef.	„ 71,26	„ 6,50	„ 9,71	„ 8,94.

Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff.

0,1 g des durch Krystallisation aus Äther erhaltenen Porphyrins wurden in üblicher Weise mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Methylalkohol–Chlorwasserstoff durch 12stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur verestert. Aus Chloroform–Methylalkohol wurden derbe, schräg abgeschnittene Prismen mit stark korrodierten Kanten erhalten. Die spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Esters ergab jedoch, verglichen mit dem Ausgangsmaterial, ein vollkommen verändertes Bild und deutete auf das Vorliegen eines Gemisches hin, was sich auch bei der Fraktionierung bestätigte. Die Trennung durch Umkrystallisieren gelang auch nach mehrmaliger Wiederholung nicht. Der Schmelzpunkt (228–232°) erwies sich nach wie vor als unscharf. Zur Fraktionierung wurde der Ester in Pyridin gelöst und in reichlich Äther gegossen. Durch Ausziehen mit 0,5-proc. HCl wurde das Pyridin entfernt und hierauf fraktioniert. 1,5—3 Proc. HCl nahmen beträchtliche Mengen Porphyrin auf. Spektroskopisch völlig identisch mit Chloroporphyrin e_6 (vgl. weiter unten). 4- und 5-proc. HCl nahmen

Digitized by Google

fast kein Porphyrin auf. Der im Restäther verbliebene weitaus geringere Anteil erwies sich als spektroskopisch identisch mit Phylloerythrin. Nach Ausschütteln mit Ammoniak zur Entfernung von eventuell entstandenem freien Porphyrin wurde die ätherische Lösung eingeengt und der mit Phylloerythrin spektroskopisch identische Ester zur Krystallisation gebracht. Schmelzp. 258°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression. Ein Umkrystallisieren war wegen der schlechten Ausbeute nicht möglich.

4,630 mg Subst.: 12,450 mg CO_2, 2,735 mg H_2O. — 4,360 mg Subst.: 0,397 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,57	N 10,22
	Gef.	„ 73,30	„ 6,61	„ 10,10.

Der mit Chloroporphyrin e_6 spektroskopisch identische Anteil konnte ebenfalls durch Eintreiben in Äther nach Neutralisation der erhaltenen salzsauren Lösungen zur Krystallisation gebracht werden. Es resultierten schöne, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 243°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_6-Ester anderer Darstellung ergab keine Depression.

4,500 mg Subst.: 11,400 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 4,500 mg Subst.: 0,369 ccm N (17°, 718 mm). — 5,815 mg Subst.: 5,86 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,59	H 6,59	N 8,77	$3OCH_3$ 14,58
	Gef.	„ 69,09	„ 6,71	„ 9,12	„ 13,31.

Oxim von Phäoporphyrin „a_6“.

0,1 g über Äther durch Fraktionierung gereinigtes Porphyrin wurde in 12 ccm Pyridin durch Erhitzen am Sandbad gelöst und zu der siedend heißen Lösung ein inniges Gemenge von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Soda gegeben. Nach kurzem Erhitzen trat, wie bei der Darstellung des Oxims von Phylloerythrin beschrieben, der Farbumschlag von Grünrot nach tief Violettrot ein, wobei bei einer Probeentnahme die nahezu quantitative Umsetzung zum Oxim, kenntlich an der Totalverschiebung des Spektrums nach Violett, festgestellt werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Viertel-

Digitized by Google

stunde weiter erhitzt und die noch heiße Lösung abfiltriert. Nach einigem Stehen, zwecks restloser Abscheidung noch in Lösung befindlicher organischer Bestandteile, wurde das Pyridin im Vakuum zum größten Teil entfernt und die stark eingeengte Lösung zur Krystallisation des Oxims stehen gelassen. Nach kurzer Zeit erschienen schöne, schräg abgeschnittene Prismen von rotbrauner Farbe. Im Vergleich zu dem Oxim des Phylloerythrins erwies es sich als etwas leichter löslich in Pyridin. Zur vollständigen Reinigung wurde der nach Abfiltrieren erhaltene Krystallrückstand mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen.

Spektroskopisch besteht, abgesehen von einer minimalen Linksverschiebung des dritten Streifens, vollkommene Identität mit dem Oxim des Phylloerythrins. Wie bei diesem ist auch hier der Spektraltyp des Ausgangsmaterials vollkommen erhalten geblieben.

6,090 mg Subst.: 15,385 mg CO_2, 3,285 mg H_2O. — 3,230 mg Subst.: 0,323 ccm N (17°, 724 mm). — 4,040 mg Subst.: 1,200 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{37}N_5O_5$	Ber.	C 69,20	H 6,10	N 11,53	OCH_3	5,17
	Gef.	„ 68,90	„ 6,04	„ 11,22	„	3,92.

Das im Ausgangsmaterial bereits enthaltene Methoxyl ist demnach bei der Reaktion erhalten geblieben.

Phäoporphyrin „a_4“.

Bei der Gewinnung von Phäoporphyrin „a_4“ wurde das nach der neuen Methode[1]) durch Eingießen der bei der Jodwasserstoff-Reduktion erhaltenen Lösung in viel Wasser ausgefällte Rohphäoporphyrin „a_6“ nach Trocknen aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert. Für die Gewinnung von Phäoporphyrin „a_4“ in größerem Maßstab werden je 3 g des Rohproduktes in 15—20 ccm Pyridin in der Hitze gelöst, mit dem doppelten Volumen heißen Eisessig versetzt und kurz aufgekocht, wobei das Porphyrin in schön krystallisiertem Zustand und meistens vollkommen frei von Nebenprodukten ausfällt. Läßt das Spektrum einen schwachen, auf Verunreinigung durch das oben beschriebene, dem Chloroporphyrin e_6 ähnliche Nebenporphyrin erkennen, so

[1]) H. Fischer u. R. Bäumler, A. 474, 105 (1929).

Digitized by Google

wird zur vollkommenen Reinigung nochmals aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert, wobei in allen Fällen ein spektroskopisch reines Produkt erhalten wird.

Für die Gewinnung von analysenreinem Phäoporphyrin „a_4" wurde das so erhaltene Produkt vorsichtshalber der Fraktionierung unterworfen, wobei sich das nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltene Produkt als vollkommen rein erwies; von 1—4-proc. HCl wurde kein Porphyrin aufgenommen, während das in Äther verbliebene Porphyrin das reine zugehörige Spektrum aufwies. Aus Äther krystallisiert wurden schöne, schiefwinklige Tafeln erhalten.

Für die Analyse wurde noch zweimal aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert. Spektroskopisch vollkommen identisch mit Phäoporphyrin a_5.

4,564, 5,711 mg Subst.: 11,850, 14,775 mg CO_2, 2,620, 3,135 mg H_2O. — 2,190, 3,010 mg Subst.: 0,191 (18°, 721 mm), 0,255 (18°, 716 mm) ccm N_2. — 3,830, 4,884 mg Subst.: 1,120, 1,600 mg AgJ.[1])

	$C_{35}H_{36}N_4O_5$			
Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46	OCH_3 5,24
Gef.	„ 70,81, 70,56	„ 6,42, 6,14	„ 9,70, 9,36	„ 3,95, 4,33.

Auch hier sprechen die erhaltenen Analysendaten für die Identität mit dem später beschriebenen Phäoporphyrin a_5.

Ester mit Diazomethan.

Bei seiner Darstellung wurde genau so verfahren wie beim Phäoporphyrin „a_6". Auch hier wurden aus Chloroform–Methylalkohol kleine, dunkel violett glänzende Täfelchen erhalten vom Schmelzp. 273° u. Z.. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diazomethanester aus Phäoporphyrin a_5 ergab keine Depression.

4,310 mg Subst.: 11,268 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 2,785 mg Subst.: 0,235 ccm N (16°, 725 mm). — 2,880 mg Subst.: 2,040 mg AgJ (korr.).

---

[1]) Diese Methoxylbestimmung wurde an einer Substanz ausgeführt, die mit Äther oder Alkohol nicht in Berührung gebracht wurde, um dem Einwand zu entgehen, daß es sich bei dem positiven Ausfall der Methoxylbestimmung um Krystallflüssigkeit handeln könnte. Die Substanz wurde gewonnen durch mehrmaliges Umkrystallisieren des durch Ausfällung gewonnenen Rohproduktes aus Pyridin–Eisessig.

Digitized by Google

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 71,30	H 6,27	N 9,24	$2OCH_3$	10,23
	Gef.	„ 71,30	„ 6,51	„ 9,58	„	9,36.

Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff.

Auch bei dieser Reaktion konnten die gleichen Feststellungen gemacht werden wie beim Phäoporphyrin a_5 und Phäoporphyrin „a_6“. Bemerkenswert ist auch hier wiederum die Krystallisationsfreudigkeit des entstandenen Estergemisches, kenntlich an dem total veränderten Spektrum. Zur Trennung mußte auch hier fraktioniert werden, wobei wie oben in der Hauptsache der mit Chloroporphyrin e_6 spektroskopisch identische Ester (Schmelzp. 245°) neben wenig Phylloerythrinester erhalten wurde. Die Misch-Schmelzpunkte der beiden Ester mit den entsprechenden (Chloroporphyrin e_6- bzw. Phylloerythrinester) anderer Darstellung ergaben keine Depression.

Chloroporphyrin e_6-Ester.

4,397 mg Subst.: 11,140 mg CO_2, 2,660 mg H_2O. — 3,880 mg Subst.: 0,313 ccm N (18°, 721 mm). — 3,597 mg Subst.: 3,76 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,59	H 6,59	N 8,77	OCH_3	14,58
	Gef.	„ 69,10	„ 6,77	„ 8,98	„	13,81.

Der hier in geringer Menge entstandene *Phylloerythrinester* vom Schmelzp. 255° mußte als Rohprodukt zur Analyse gegeben werden.

5,538 mg Subst.: 14,780 mg CO_2, 3,950 mg H_2O.

$C_{34}H_{36}N_4O_8$	Ber.	C 74,45	H 6,57	Gef. C 72,45	H 6,66.

Oxim von Phäoporphyrin „a_4“.

Bei der Darstellung wurde analog verfahren wie bei dem Oxim des Phäoporphyrins „a_6“. Aus Pyridin wurden ebenfalls kleine Prismen von rotbrauner Farbe erhalten. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit den Oximen aus Phäoporphyrin a_5 bzw. „a_6“.

4,830 mg Subst.: 12,225 mg CO_2, 2,660 mg H_2O. — 3,090 mg Subst.: 0,284 ccm N (18°, 721 mm). — 3,565 mg Subst.: 1,327 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{37}N_5O_5$	Ber.	C 69,20	H 6,10	N 11,53	OCH_3	5,17
	Gef.	„ 69,03	„ 6,16	„ 10,63	„	4,92.

Digitized by Google

Phäoporphyrin a_5.

Phäoporphyrin a_5 wurde von R. Bäumler[1]) dargestellt durch Umkrystallisieren des nach der vereinfachten Darstellung von Phäoporphyrin „a_6" erhaltenen Rohporphyrins aus Pyridin–Alkohol. Zur vollständigen Reinigung, die auch durch bloßes zweimaliges Umkrystallisieren erzielt werden kann, wurden je 0,15 g des so erhaltenen schön krystallisierten Produktes wie üblich durch Lösen in Pyridin in Äther getrieben und fraktioniert. Dabei nahmen die Salzsäurefraktionen bis zu 4 Proc. nur sehr wenig Porphyrin auf, spektroskopisch identisch mit dem bei der Darstellung von Phäoporphyrin „a_6" bereits beschriebenen auftretenden Nebenporphyrin. Die Hauptmenge dieses Porphyrins verbleibt zusammen mit dem ebenfalls erwähnten Neben-Chlorin bei der Krystallisation aus Pyridin–Alkohol in der Mutterlauge. Das im Restäther verbliebene Phäoporphyrin a_5 wurde nach Ausziehen mit 12-proc. HCl sofort wieder in Äther getrieben und durch Einengen der ätherischen Lösung zur Krystallisation gebracht, wobei schöne, blauviolett glänzende, sechsseitige Tafeln bis schräg abgeschnittene Prismen resultierten.

4,970, 4,934 mg Subst.: 12,770, 12,76 mg CO_2, 2,825, 2,80 mg H_2O. — 3,200 mg Subst.: 0,287 ccm N (22°, 720 mm). — 3,931 mg Subst.: 0,885 mg AgJ (korr.).

	$C_{35}H_{36}N_4O_5$			
Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46	OCH_3 5,24
Gef.	„ 70,53, 70,30	„ 6,35, 6,38	„ 9,83	„ 4,32.

Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit reinstem „a_6" sowie „a_4". HCl-Zahl: 9.

Spektrum von analysenreinem Material in Pyridin–Äther:

I. schwach 636,6; II. zwei Maximas bei 591,5 und 581,5; III. 568,3—559,2; IV. Vorschatten ab 586,0 . . . 528,5—517,6;
563,7 523,0
E.-Abs. 450,4.

Reihenfolge der Intensität: III, II, IV, I.

Im Vergleich zum Spektrum des Phylloerythrins ist zu bemerken, daß beide zwar im Typ völlig identisch sind, der dritte Streifen beim

[1]) H. Fischer u. R. Bäumler, A. **480**, 208 (1930).

Digitized by Google

Phäoporphyrin a_5 ist jedoch gegen den des Phylloerythrins in charakteristischer Weise nach Rot verschoben.

Phäoporphyrin a_5, „a_6“ und „a_4“ besitzen 5 Sauerstoffatome und für die Darstellung in großem Maßstab und in reinster Form wird am besten nach der bei der Gewinnung von Phäoporphyrin „a_4“ durch Umkrystallisieren des aus Wasser ausgefällten Rohporphyrins aus Pyridin–Eisessig verfahren (vgl. dort).

Veresterung von Phäoporphyrin a_5 mit Diazomethan.

Methode der Darstellung vgl. oben. Aus Chloroform–Methylalkohol wurde der in Chloroform schwer lösliche Ester wiederum in Form von kleinen Täfelchen erhalten. Schmelzp. 272° unter Zers. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit dem Ausgangsmaterial. Der bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im Röhrchen verbliebene Anteil wurde in Pyridin gelöst und ergab bei der spektroskopischen Untersuchung ein reines Phylloerythrinspektrum, ein Hinweis auf das Entweichen von Kohlensäure unter Decarboxylierung.

4,368 mg Subst.: 11,435 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 3,791 mg Subst.: 0,316 ccm N (18°, 721 mm). — 4,250 mg Subst,: 2,78 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 71,30	H 6,27	N 9,24	$2OCH_3$	10,23
	Gef.	„ 71,40	„ 6,61	„ 9,28	„	8,64.

Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff.

Bei der Veresterung mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Methylalkohol–Chlorwasserstoff wurden dieselben Resultate erhalten wie bei Phäoporphyrin „a_5“ und „a_4“. Die Fraktionierung ergab wiederum viel Chloroporphyrin e_6-Ester neben wenig Phylloerythrinester. Die Identifizierung mit den genannten Porphyrinen geschah auch hier durch Schmelzp. 243 bzw. 255° und Misch-Schmelzpunkt, der in keinem Fall Depressionen ergab.

Analyse des hierbei gewonnenen Chloroporphyrin e_6-Esters:

4,297 mg Subst.: 10,953 mg CO_2, 2,743 mg H_2O. — 3,030 mg Subst.: 0,255 ccm N (19°, 714 mm). — 3,975 mg Subst.: 3,845 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,59	H 6,59	N 8,77	OCH_3	14,58
	Gef.	„ 69,52	„ 7,14	„ 9,28	„	12,77.

Oxim von Phäoporphyrin a_5.

Darstellung wie üblich. In Krystallform, Löslichkeit, Spektrum und Aussehen besteht vollkommene Identität mit den Oximen aus Phäoporphyrin „a_5“ bzw. „a_4“. Aufarbeitung vgl. dort.

Digitized by Google

4,470 mg Subst.: 11,250 mg CO_2, 2,385 mg H_2O. — 3,925 mg Subst.: 0,406 ccm N (17°, 721 mm). — 5,167 mg Subst.: 1,760 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{37}N_5O_5$	Ber. C 69,20	H 6,10	N 11,53	OCH_3 5,17
	Gef. „ 68,63	„ 6,09	„ 11,55	„ 4,51.

Chloroporphyrin e_6 und Phylloerythrin durch Verseifung des bei der Veresterung von Phäoporphyrin a_5 entstandenen Gemisches.

Für die Gewinnung des oben beschriebenen Estergemisches (mit CH_3OH—HCl) in größerem Maßstab ist es nicht notwendig, ein durch Fraktionierung gereinigtes Phäoporphyrin a_5 zu verwenden. Wie bereits erwähnt, genügt zu seiner Reinigung auch 2maliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin–Alkohol oder Pyridin–Eisessig. Das so dargestellte Phäoporphyrin a_5 wurde in der beschriebenen Weise mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert und je 0,2 g des erhaltenen Estergemisches direkt durch 4tägiges Stehenlassen mit je 200 ccm 18-proc. Salzsäure verseift. Nach dieser Zeit wurden die entstandenen Porphyrine in üblicher Weise durch Verdünnen und Neutralisation in Äther getrieben und durch Fraktionierung getrennt. $^1/_2$—2-proc. HCl nahm Porphyrin auf, spektroskopisch identisch mit Chloroporphyrin e_6. Die Fraktionen mit 3- und 4-proc. HCl waren nur wenig angefärbt und stellten ein Gemisch aus Chloroporphyrin e_6 und Phylloerythrin dar. Zur Entfernung des stärker basischen Porphyrins wurde noch einmal mit wenig 5-proc. HCl ausgezogen und sodann das im Äther verbliebene, mit Phylloerythrin spektroskopisch identische Porphyrin mit 12-proc. HCl extrahiert. Dieser Auszug wurde in Äther zurückgetrieben und das darin enthaltene Phylloerythrin durch starkes Einengen zur Krystallisation gebracht. Es resultierten die für Phylloerythrin charakteristischen prismatischen bis spitzigen Nadeln. Für die Analyse wurde aus Pyridin–Äther umkrystallisiert, wobei schräg abgeschnittene Prismen erhalten wurden.

3,800, 4,527 mg Subst.: 10,12, 12,103 mg CO_2, 2,24, 2,680 mg H_2O. — 4,485 mg Subst.: 0,31 ccm N (18°, 719 mm).

Digitized by Google

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,16	H 6,37	N 10,49
	Gef.	„ 72,63, 72,92	„ 6,60, 6,62	„ 10,66.

Chloroform-Extraktion. Das bei der Krystallisation aus Äther erhaltene Phylloerythrin wurde wie üblich mit Chloroform aus der Hülse extrahiert. Die Analyse ergab einen Chlorgehalt von nur 1,7 Proc. an Stelle von 9 Proc. Das gleiche Material wurde alsdann aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert und wieder aus der Hülse extrahiert, wonach die Chlorbestimmung angenähert den normalen Wert ergab. Es wurden sechsseitige Tafeln erhalten, die für das chloroformhaltige Phylloerythrin charakteristisch sind. Offenbar wird beim Umkrystallisieren aus Pyridin–Eisessig eine weitgehende Reinigung erzielt.

4,185 mg Subst.: 1,210 mg AgCl.

$(C_{33}H_{34}N_4O_3)_2.CHCl_3$	Ber.	Cl 8,85	Gef. Cl 7,15.

Oxim. 0,1 g des so dargestellten Phylloerythrins wurden in 12 ccm Pyridin gelöst und zu der siedenden Lösung ein inniges Gemenge von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Soda gegeben. Nach kurzem Aufkochen trat wieder der Umschlag der Farbe von Rotviolett nach Rotbraun ein. Eine Probe spektroskopiert ergab nach $^1/_4$stündigem Erhitzen quantitativ die erwartete Verschiebung. Es wurden längliche Prismen von rotvioletter Farbe erhalten.

5,295 mg Subst.: 13,890 mg CO_2, 3,095 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,376 ccm N (18°, 712 mm).

$C_{33}H_{35}N_5O_3$	Ber.	C 72,09	H 6,42	N 12,75
	Gef.	„ 71,54	„ 6,54	„ 12,26.

Methylester. Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff. Umkrystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol. Es resultierten schöne, langgestreckte, schräg abgeschnittene Prismen. Schmelzp. 264°. Misch-Schmelzpunkt mit Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression.

4,340 mg Subst.: 11,700 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 3,352 mg Subst.: 0,306 ccm N (19°, 717 mm). — 5,250 mg Subst.: 2,360 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,57	N 10,22	1 OCH_3 5,65
	Gef.	„ 73,52	„ 6,47	„ 10,10	OCH_3 5,94.

Digitized by Google

Isolierung des stärker basischen Porphyrins, Chloroporphyrin e_6.

Aus den mit $^1/_2$—2-proc. HCl erhaltenen Auszügen wurde das Porphyrin wie üblich durch Neutralisation mit Ammoniak in Äther getrieben. Die rotbraune ätherische Lösung hinterließ nach starkem Einengen eine Krystallisation schöner, schräg abgeschnittener Prismen von rotvioletter Farbe. Nach Umkrystallisieren aus Pyridin–Methylalkohol wurden ebenfalls schräg abgeschnittene Prismen von zwiebelbrauner Farbe erhalten. Daß eine Verseifung des Esters bei obiger Operation eingetreten war, konnte durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak zu der vollkommen neutral gewaschenen ätherischen Lösung, wobei teilweise Ausflockung, teilweise kolloidale Lösung mit gelbbrauner Farbe eintrat, bewiesen werden. In Chloroform ist das Porphyrin in krystallisiertem Zustande sehr schwer löslich. Schmelzp. 261° unter Zersetzung (unscharf).

4,030, 4,764 mg Subst.: 10,205, 12,080 mg CO_2, 2,465, 2,785 mg H_2O. — 2,860, 2,973 mg Subst.: 0,237 (19°, 721 mm), 0,238 (18°, 721 mm) ccm N_2. — 4,690, 2,628 mg Subst.: 3,182, 1,71 mg AgJ (korr.).

	$C_{36}H_{40}N_4O_6$			
Ber.	C 69,24	H 6,48	N 8,97	$2OCH_3$ 9,93
Gef.	„ 69,06, 69,16	„ 6,48, 6,54	„ 9,19, 8,92	„ 8,96, 8,60.

Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit Chloroporphyrin e_6.

Methylester. Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff. Aus Chloroform–Methylalkohol resultierten schön rotviolett glänzende, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 245°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_6-Ester ergab keine Depression.

4,552 mg Subst.: 11,600 mg CO_2, 2,690 mg H_2O. — 3,824 mg Subst.: 0,304 ccm N (18°, 719 mm). — 3,730 mg Subst.: 3,835 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,59	H 6,59	N 8,77	OCH_3 14,58
	Gef.	„ 69,50	„ 6,61	„ 8,82	„ 13,58.

Spektroskopisch vollkommen identisch mit dem freien Porphyrin. Die bei diesem Versuch erhaltenen Resultate zeigen, daß die Veresterung von Phäoporphyrin a_5 nicht in einfacher Weise verläuft.

Digitized by Google

Abbau des so gewonnenen Chloroporphyrins e_6 zum Pseudophylloerythrin.

0,1 g gut krystallisiertes, bei obiger Reaktion gewonnenes Chloroporphyrin e_6 wurden mit 4 ccm Bromwasserstoff–Eisessig 24 Stunden lang bei 50—55° erhitzt. Das entstandene Pseudophylloerythrin wurde durch Eintreiben in Äther und Einengen der mit 1—3-proc. HCl ausgezogenen ätherischen Lösung in Form von prismatischen Nadeln erhalten. Die Reaktion verläuft quantitativ. Die Auszüge in 1—3-proc. HCl enthielten überhaupt kein Porphyrin. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit Phylloerythrin. Für die Analyse wurde aus Pyridin–Äther umkrystallisiert.

4,860 mg Subst.: 12,970 mg CO_2, 3,125 mg H_2O. — 2,385 mg Subst.: 0,220 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,16	H 6,37	N 10,49
	Gef.	„ 72,78	„ 7,19	„ 10,32.

Die erhaltenen Analysen sind für die auf Phylloerythrin berechnete Formel mit 33 C-Atomen etwas zu tief, stimmen aber mit den bei Pseudophylloerythrin gefundenen Werten überein.

Methylester. Die Veresterung wurde mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff durchgeführt; aus Chloroform–Methylalkohol krystallisierten schräg abgeschnittene Prismen mit blauviolettem Oberflächenglanz. Schmelzp. 263°. Misch-Schmelzpunkt mit dem Phylloerythrinester aus Galle ergab keine Depression.

4,187 mg Subst.: 11,280 mg CO_2, 2,373 mg H_2O. — 5,182 mg Subst.: 2,310 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,57	OCH_3 5,65
	Gef.	„ 73,48	„ 6,34	„ 5,88.

Aufspaltung von Phäoporphyrin a_5 zur Rhodoporphyrin-γ-essigsäure (Chloroporphyrin e_6).

Je 40 mg aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiertes Phäoporphyrin a_5 werden in $4^1/_2$ ccm Pyridin in der Kälte gelöst und nach Verdünnen mit 100 ccm Sprit mit 11 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali versetzt. Schon nach 1 Minute

Digitized by Google

langem Stehen oder kurzem Schütteln geht die schmutziggrüne Farbe der alkalischen Lösung in tief Braunrot über, wobei das Spektrum eine totale Veränderung erfährt und auf eine von einer quantitativen Umwandlung begleiteten Reaktion hindeutet. Um eventuell noch Spuren von spektroskopisch nicht sichtbaren Mengen Ausgangsmaterial zur Umsetzung zu bringen, wird noch 3 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt und alsdann die alkalische Lösung unter 2 Liter Äther nach voraufgegangener Verdünnung durch Zugabe von 1-proc. HCl neutralisiert, wobei das Porphyrin nach kräftigem Durchschütteln mit rotbrauner Farbe in den Äther übergeht. Nach Durchschütteln mit 0,2-proc. HCl bis zur schwach kongosauren Reaktion zur Entfernung von eventuell im Äther noch vorhandenem Pyridin, wird mit 2-proc. HCl, die das Porphyrin mit blauroter Farbe aufnimmt, erschöpfend ausgezogen. Der Restäther ist nach 2maligem Ausschütteln nur mehr sehr schwach angefärbt und enthält einen als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenen rhodinähnlichen Körper, dessen Untersuchung zurückgestellt wurde. Die Auszüge mit 2 Proc. HCl werden zur Gewinnung des freien Porphyrins nochmals in Äther getrieben[1]) und für die Darstellung von analysenreinem Porphyrin wird nunmehr mit 1,5-proc. HCl ausgezogen. Dieser Auszug wird wiederum in Äther getrieben. Nach sorgfältigem Auswaschen — wobei zu beachten ist, daß das destillierte Wasser vollkommen neutral reagiert, da sonst Spuren des Porphyrins, das offenbar eine relativ starke Säure darstellt, mit roter Farbe in die wäßrige Schicht übergehen — wird die Ätherlösung eingeengt, wobei das Porphyrin bei langsamem Verdampfen des Äthers im krystallisierten Zustand ausfällt. Für die Analyse wurde ein Teil aus Pyridin–Äther mit großen Verlusten — da es in Pyridin sehr leicht und in Äther ebenfalls löslich ist — umkrystallisiert. Es wurden

[1]) Es ist zu beachten, daß das Porphyrin aus den salzsauren Lösungen durch Neutralisation sofort wieder in Äther getrieben wird, da sonst Umwandlungen stattfinden können, wie z. B. die Rückverwandlung in Phäoporphyrin a_5 und vor allem Abbau zu Chloroporphyrin e_4.

Digitized by Google

sechseckige Tafeln von braunroter Farbe erhalten. Schmelzpunkt 235° unter stürmischer Zersetzung. Bei der spektroskopischen Untersuchung der Schmelzpunktsprobe konnte neben geringen Mengen Zersetzungsprodukten eindeutig Phylloerythrin nachgewiesen werden. T. T. 70°.

4,42 mg Subst.: 11,290 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 3,563 mg Subst.: 1,635 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{38}N_4O_6$	Ber. C 68,85	H 6,23	OCH_3 5,10
	Gef. „ 69,32	„ 6,57	„ 6,06.

Salzsäurezahl etwa 0,7.

Spektroskopisch ist es vollkommen identisch mit Chloroporphyrin e_5.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. (schwach) $\underbrace{636{,}1-629{,}2}_{632{,}7}$; II. $\underbrace{593{,}1-572{,}8}_{584{,}0}$; III. $\underbrace{555{,}1-538{,}7}_{546{,}9}$;

IV. $\underbrace{521{,}8-500{,}7}_{511{,}2}$; Nachschatten 593,1. E.-Abs. 441,4.

Reihenfolge der Intensität: IV, II, III, I.

Zu bemerken ist, daß hier das Arbeiten im Sauerstoff- oder Stickstoffstrom auf die Reaktion keinerlei Einfluß hat.

Eine kleine Probe wurde über freier Flamme kurz bis zum Aufblähen erhitzt. Nach Aufnehmen in Pyridin und Fraktionieren konnte Pyrroporphyrin einerseits und Phylloerythrin andererseits durch Spektroskopie und Übereinanderprojizieren einwandfrei nachgewiesen werden. Die Entstehung von Phylloerythrin bei diesem Versuch erklärt sich aus der später zu beschreibenden Rückverwandlung in Phäoporphyrin a_5, das, wie früher schon bei einer Schmelzpunktsprobe des Diazomethanesters festgestellt werden konnte, unter Decarboxylierung in Phylloerythrin übergehen kann (vgl. S. 140).

Veresterung des Tricarbonsäure-monomethylesters mit Diazomethan (Chloroporphyrin e_6-triester).

Bei der Darstellung des Triesters wurde auf die Isolierung des freien Porphyrins, das nur bei sorgfältigem Arbeiten zur Krystallisation zu bringen ist, verzichtet. Es wurde direkt die nach Eintreiben der mit 2-proc. HCl erhaltenen Auszüge des freien Porphyrins (vgl. oben) in Äther

Digitized by Google

erhaltene Lösung durch Zugabe von Diazomethan verestert. Die Veresterung ging momentan vor sich und nach zweistündigem Stehen wurde der gebildete Ester zu seiner weiteren Reinigung mit 4-proc. HCl aus dem diazomethanhaltigen Äther ausgezogen und sofort wiederum in Äther zurückgetrieben. Nach Durchschütteln mit Ammoniak und dann mit Wasser wurde eingeengt, wobei der Ester in herrlich blau-violett schillernden Prismen auskrystallisierte. Umkrystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol, Schmelzpunkt 245° unter Zers. Spektroskopisch besteht vollkommene Identität mit dem Ausgangsmateriel. 0,4 g Phäoporphyrin a_5 ergaben 0,19 g reinsten Ester.

4,610 mg Subst.: 11,780 mg CO_2, 2,805 mg H_2O. — 5,090 mg Subst.: 12,937 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 3,165 mg Subst.: 0,259 ccm N (20°, 715 mm). — 5,045 mg Subst.: 5,085 mg AgJ (korr.).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,59	H 6,59	N 8,77	$3OCH_3$ 14,58
	Gef.	„ 69,69	„ 6,81	„ 8,97	„ 13,32.
	„	„ 69,29	„ 6,47	—	—

Der alkalische Abbau des Tri-esters.

75 mg Ester wurden in 3 ccm Pyridin gelöst, mit 6 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali versetzt und 6 Stunden im Bombenrohr in der Silberhülse auf 150—155° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde unter Äther verdünnt und angesäuert. Nach Eintreiben des entstandenen Porphyringemisches in Äther wurde fraktioniert, wobei sich die 0,5-proc. HCl stark anfärbte und neben Spuren von Rhodo- und Pyrroporphyrin in der Hauptsache *Phylloporphyrin* enthielt. Durch nochmaliges Überführen dieses Salzsäureauszuges in Äther und Ausschütteln mit 0,4-proc. HCl konnte spektroskopisch reinstes Phylloporphyrin isoliert und zur Krystallisation gebracht werden.

1-proc. HCl nahm nur Spuren von Pyrroporphyrin neben etwas Rhodoporphyrin auf. Der Auszug mit 2-proc. HCl enthielt bereits reines Rhodoporphyrin, das aus dem Äther mit 5-proc. HCl restlos ausgezogen wurde. Aus diesen Auszügen konnte das Rhodoporphyrin mit seiner charakteristischen Schwerlöslichkeit in Äther im schön

Digitized by Google

krystallisierten Zustand in Form von prismatischen Nadeln erhalten werden. Der durch Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff dargestellte Ester vom Schmelzpunkt 266° ergab mit Rhodoester anderer Darstellung keine Depression.

Umsetzung des Tricarbonsäure-triesters mit Bromwasserstoff–Eisessig bei 50°.

2 mg Ester wurden mit $^1/_2$ ccm Bromwasserstoff–Eisessig in bekannter Weise 24 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Das aus der sauren Lösung in Äther übergeführte Porphyrin ergab auch schon ohne Fraktionierung ein vollkommen reines Phylloerythrin-Spektrum. Die Umsetzung dieses Porphyrins zum Phylloerythrin vollzieht sich quantitativ. Aus der stark eingeengten ätherischen Lösung krystallisierte das gebildete Phylloerythrin in Form von schönen Prismen aus.

Abbau des Tricarbonsäureesters zu Chloroporphyrin e_4 mittels Ameisensäure.

60 mg Ester wurden in 30 ccm Ameisensäure gelöst und 24 Stunden lang am Sandbad erhitzt. Über Äther aufgearbeitet, konnte von 1—4-proc. HCl nur reinstes mit Chloroporphyrin e_4[1]) spektroskopisch vollkommen identisches Porphyrin ausgezogen werden. Im Restäther verblieben geringe Mengen eines mit Phylloerythrin spektroskopisch identischen Porphyrins, dessen Aufarbeitung sich jedoch nicht lohnte. Die Isolierung geschah wie üblich. Aus Äther krystallisierte das darin schwer lösliche Chloroporphyrin e_4 in Form von großen, rotviolett durchscheinenden Prismen.

4,121 mg Subst.: 10,875 mg CO_2, 2,565 mg H_2O. — 2,665 mg Subst.: 0,242 ccm N (19°, 717 mm). — 2,702 mg Subst.: 1,088 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 72,08	H 6,72	N 9,88	$1OCH_3$	5,47
	Gef.	„ 72,01	„ 6,96	„ 10,01	OCH_3	5,31.

[1]) H. Fischer u. Moldenhauer, A. 478, 89 (1930).

Digitized by Google

Dimethylester von Chloroporphyrin e_4.

Ein Teil des bei obigem Abbau erhaltenen schön krystallisierten Chloroporphyrins e_4 wurde, wie üblich, mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, resultierten schiefwinklig begrenzte Prismen von rotvioletter Farbe. Schmelzp. 268°. Misch–Schmelzpunkt mit Chloroporphyrin e_4-Ester anderer Darstellung ergab keine Depression.

4,028 mg Subst.: 10,625 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 3,008 mg Subst.: 2,310 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{40}N_4O_4$	Ber.	C 72,41	H 6,89	$2OCH_3$	10,68
	Gef.	„ 71,98	„ 6,92	„	10,15.

Rückverwandlung des Tricarbonsäure-triesters in Phäoporphyrin a_5-diester.

50 mg Ester wurden in 12 ccm Pyridin gelöst, mit 0,2 g Soda versetzt und am Sandbad zum starken Sieden erhitzt. Hierbei erfolgte allmählich eine Umwandlung in den Spektraltyp von Phäoporphyrin a_5, kenntlich an dem Auftreten des für dieses Porphyrin besonders charakteristischen dritten Streifens. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen, ohne daß die Umsetzung quantitativ verlaufen wäre. Nach etwa dreistündigem Erhitzen trat keine weitere Umwandlung mehr ein. Offenbar handelt es sich hier um einen Gleichgewichtszustand. Nach Eingießen der Pyridinlösung in Äther und Auswaschen des Pyridins mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion wurde durch Ausziehen mit 4-proc. HCl das Ausgangsmaterial entfernt und der gebildete in Äther verbliebene Phäoporphyrin a_5-diester nach Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak durch Einengen zur Krystallisation gebracht. Aus Chloroform–Methylalkohol wurden kleine Täfelchen erhalten. Schmelzp. 265°; der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diazomethanester von Phäoporphyrin a_5 ergab keine Depression. Der Ester zeigte alle Eigenschaften des direkt durch Veresterung von Phäoporphyrin a_5 mit Diazomethan erhaltenen Produktes. Vor allem fiel auch hier die Schwerlöslichkeit in Chloroform

Digitized by Google

mit einer typisch grünstichig-roten Farbe und die nahezu absolute Unlöslichkeit in Methylalkohol auf.

3,175 mg Subst.: 8,300 mg CO_2, 1,825 mg H_2O. — 3,445 mg Subst.: 2,440 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber. C 71,30	H 6,27	N 9,24	$2OCH_3$	10,23
	Gef. „ 71,30	„ 6,43	—	„	9,35.

Die oxydative alkalische Aufspaltung von Phylloerythrin zur Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure.

Die Methode zur Aufspaltung von Phäoporphyrin a_5 mit methylalkoholischem Kali zur Tricarbonsäure wurde auch auf Phylloerythrin übertragen. Die Reaktion nahm jedoch hier einen anderen Verlauf. Während beim Phäoporphyrin a_5 der Farbumschlag nach Braunrot und die nahezu quantitative Umwandlung momentan vor sich ging, trat beim Phylloerythrin unter denselben Versuchsbedingungen erst nach längerem Schütteln und ganz allmählich eine Veränderung, kenntlich an dem Auftreten eines Misch-Spektrums, ein und erst nach mehrstündigem Schütteln war die Reaktion zu Ende.

Es wurde wie folgt verfahren: Je 0,1 g Phylloerythrin, in 11 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 240 ccm Sprit verdünnt und nach Zusatz von 25 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Je zwei Ansätze wurden zusammen durch Ansäuern in etwa 3 Liter Äther getrieben und nach Entfernung des Pyridins die durch ein charakteristisches Spektrum ausgezeichnete Tricarbonsäure mit 2-proc. HCl ausgezogen. Nach zweimaligem Ausziehen war der Äther nur mehr schwach gefärbt. Er enthielt kein Phylloerythrin mehr. Die Umwandlung verläuft nahezu quantitativ. Die Ausbeute wird jedoch beträchtlich verringert durch das Auftreten größerer Mengen Flocken, die von total zerstörtem Material herrühren. Die erhaltenen salzsauren Auszüge wurden wiederum in Äther getrieben und die ätherische Lösung nach sorgfältigem Auswaschen eingeengt. Die in Äther leicht lösliche freie Säure krystallisiert nur äußerst schlecht und für ihre unten beschriebenen Umsetzungen

Digitized by Google

wurde das erhaltene Rohprodukt verwendet, das spektroskopisch jedoch vollkommen rein ist.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. (unscharf) $\underbrace{635{,}0—627{,}2}_{631{,}1}$; II. $\underbrace{590{,}2—571{,}4}_{580{,}8}$; III. $\underbrace{552{,}7—535{,}8}_{544{,}2}$;

IV. $\underbrace{518{,}7—496{,}8}_{508{,}0}$ (Nachschatten bis) 493,4. E.-Abs. 441,7.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

Gegen das Spektrum der aus Phäoporphyrin erhaltenen Tricarbonsäure (Chloroporphyrin e_6) ist es in seiner Gesamtheit nach Violett verschoben.

Eine Probe dieser Säure (etwa 1 mg) wurde im Reagenzglas kurz über freier Flamme bis zum Aufblähen erhitzt. Beim Aufnehmen in Pyridin färbte sich dasselbe grün an und das Spektrum zeigte Chlorincharakter mit einem scharfen Rotstreifen bei 657 mμ. Die grüne Farbe der Pyridinlösung war über Nacht in Rotbraun übergegangen und das Chlorinspektrum verschwunden. Bei der Fraktionierung konnte Rhodoporphyrin spektroskopisch einwandfrei nachgewiesen werden. Nebenbei war ein bereits mit 0,2-proc. Salzsäure ausziehbares Porphyrin, das an Phylloporphyrin erinnert, entstanden. Mit nur Spuren von Ammoniak ging es mit rotbrauner Farbe in die wäßrige Schicht und zeigte folgendes Spektrum:

I. 632,1—627,1; II. (sehr schwach) 603,1 (Max. gemessen); III. Vorschatten ab 588,4 . . . 576,5—571,6; IV. 545,2—531,9; V. 516,4—492,7. E.-Abs. 444,4.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, III, I, II.

Das Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem des Phylloporphyrins, unterscheidet sich aber von diesem deutlich durch die Lage der Streifen. Es erscheint gegen das des Phylloporphyrins von beiden Seiten her etwas zusammengedrängt.

Veresterung der Tricarbonsäure mit Diazomethan.

Für die Gewinnung eines zur Entscheidung der Konstitution gut krystallisierten Derivates wurde die bei der Darstellung der Säure erhaltene ätherische Lösung direkt

Digitized by Google

mit Diazomethan verestert. Aus der durch Ausziehen mit 6-proc. HCl und rasches Rücktreiben gereinigten ätherischen Lösung krystallisierte der Triester in schön ausgebildeten, schräg abgeschnittenen Prismen mit stark rotviolettem Oberflächenglanz. Schmelzp. 233°; der Misch-Schmelzpunkt mit Phäoporphyrin a_5-tricarbonsäure-triester ergab eine Depression von 15°. Spektroskopisch ist der Ester vollkommen identisch mit dem freien Porphyrin. Aus 0,24 g Phylloerythrin wurden 0,085 g reinster Ester erhalten.

4,400 mg Subst: 11,165 mg CO_2, 2,695 mg H_2O. — 3,120 mg Subst.: 0,240 ccm N (18°, 719 mm). — 3,240 mg Subst.: 3,290 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{40}N_4O_6$	Ber.	C 69,23	H 6,41	N 8,97	OCH_3	14,90
	Gef.	„ 69,20	„ 6,85	„ 8,56	„	13,41.

Die erhaltenen Analysendaten sowie der Ester-Schmelzpunkt sprechen für eine eventuelle Identität dieses Esters mit dem von Noack beschriebenen Phylloerythrin-tricarbonsäureester (vgl. jedoch S. 117).

Versuch zur Aufspaltung des Phylloerythrins mit methylalkoholischem Kali im Stickstoffstrom.

Der Übergang von Phylloerythrin mit seinen 3 Sauerstoffatomen, die eindeutig in Form einer Carboxyl- und einer Carbonylgruppe festgelegt sind, in eine Tricarbonsäure, legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Reaktion um einen Oxydationsvorgang handeln könnte. Es wurde daher die Aufspaltung unter vollkommenem Luftausschluß in der Stickstoffatmosphäre versucht, wobei sich die Annahme vollkommen bestätigte, indem das Phylloerythrin-Spektrum während der ganzen Versuchsdauer völlig erhalten blieb und bei der Aufarbeitung nur Phylloerythrin in seiner reinsten Form zurückgewonnen werden konnte. Von dem Aufspaltungsprodukt konnten beim Ausziehen mit 2-proc. HCl nur Spuren, die kaum spektroskopisch nachweisbar waren, isoliert werden.

Je 20 mg Phylloerythrin wurden in $2^1/_2$ ccm Pyridin gelöst und mit 45 ccm Sprit verdünnt. Durch diese Lösung wurde $^1/_2$ Stunde

Digitized by Google

lang Stickstoff geleitet und alsdann 5 ccm 10-proc. methylalkaholisches Kali unter Stickstoff eingefüllt. Nach 15stündigem Schütteln wie üblich bei gewöhnlicher Temperatur hatte die Lösung einen grünen Farbton angenommen, herrührend von dem in geringer Menge in Lösung gegangenen Kaliumsalz des Phylloerythrins. Bei der Aufarbeitung über Äther konnten mit 2-proc. HCl nur Spuren kaum spektroskopisch nachweisbare Mengen vom Aufspaltungsprodukt festgestellt werden. Das Spektrum war reines Phylloerythrinspektrum geblieben. Das zurückgewonnene Phylloerythrin konnte aus Äther im schön krystallisierten Zustand wieder abgeschieden werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und auch parallel damit ein Versuch unter normalen Bedingungen ausgeführt. Im letzteren Falle war nach dieser Zeit wiederum die quantitative Aufspaltung erfolgt. Besonders auffallend war bei dem Parallel-Versuch der Unterschied im Farbton der alkalischen Lösungen, die bei dem nicht aufgespaltenen, im Stickstoffstrom mit methylalkoholischem Kali behandelten Phylloerythrin einen grünen Stich hatten, während sie bei der unter normalen Umständen angesetzten Probe mehr schmutzigbraun waren.

Versuch zur Aufspaltung von Phylloerythrin im Sauerstoffstrom.

20 mg Phylloerythrin wurden, wie üblich, in Pyridin gelöst und die Lösung mit Sprit verdünnt. Alsdann wurde eine Viertelstunde lang ein mäßiger Strom von Sauerstoff durchgeleitet und die übliche Menge methylalkoholisches Kali zugesetzt. Um einen Vergleich für die Aufspaltungsgeschwindigkeit des Phylloerythrins bei diesem Versuch zu haben, wurde gleichzeitig ein Parallelversuch mit der gleichen Menge Ausgangsmaterial unter Normalumständen angesetzt. Das Ergebnis war überzeugend. Während bei dem in der Sauerstoffatmosphäre durchgeführten Versuch nach zweistündigem Schütteln der für das Phylloerythrin charakteristische dritte Streifen[1]) fast vollkommen verschwunden war, war er bei dem unter gewöhnlichen Bedingungen durchgeführten Versuch nahezu in seiner vollen Stärke erhalten geblieben. Nach $2^1/_2$stündigem Schütteln war im ersten Falle die Aufspaltung vollendet, während im letzteren Falle noch mehrere Stunden weitergeschüttelt werden mußte.

[1]) Durch jeweilige Feststellung der Intensität dieses Streifens läßt sich das Fortschreiten der Reaktion gut verfolgen.

Digitized by Google

Der alkalische Abbau des Triesters.

Der Abbau wurde parallel mit dem des Triesters aus Phäoporphyrin a_5-tricarbonsäure unter denselben Bedingungen durchgeführt (vgl. S. 147). 40 mg des Triesters in 6 ccm Pyridin gelöst wurden mit 6 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali 6 Stunden auf 150—154° erhitzt. Beim Aufarbeiten konnte neben geringen Mengen Pyrroporphyrin in der Hauptsache nur Rhodoporphyrin, jedoch *keine Spur Phylloporphyrin* isoliert werden. Das erhaltene Rhodoporphyrin krystallisierte aus Äther in prismatischen Nadeln. Der nach Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff hergestellte Ester vom Schmelzp. 262° gab mit Rhodoporphyrinester anderer Darstellung bei der Misch-Schmelzpunktsprobe keine Depression.

Einwirkung von Bromwasserstoff–Eisessig auf den Triester bei 50°.

2 mg Ester wurden, wie üblich, mit $^1/_2$ ccm Bromwasserstoff–Eisessig bei 50° 24 Stunden lang erhitzt. Bei der Fraktionierung konnte neben Ausgangsmaterial (wahrscheinlich freier Säure) nur Rhodoporphyrin spektroskopisch einwandfrei nachgewiesen werden. Nach Entfernung des Rhodoporphyrins mit 5-proc. HCl war der Restäther noch tiefgrün angefärbt. Das Spektrum zeigte chlorinartigen Habitus mit einem Rotstreifen bei 657 mμ. Beim Durchschütteln mit 9-proc. HCl wurde ein blaugrüner Auszug vom gleichen Spektrum erhalten. Beim Stehen über Nacht war die Farbe der salzsauren Lösung dieses mit 9-proc. HCl erhaltenen Auszuges in Blaurot übergegangen und nunmehr konnte beim Fraktionieren lediglich Porphyrin, und zwar wie oben Ausgangsmaterial neben Rhodoporphyrin isoliert werden. Wahrscheinlich liegen hier durch Reduktion entstandene Chlorine der beiden Porphyrine vor, die durch Oxydation wieder in Porphyrin zurückverwandelt werden.

Von einer Bildung von Phylloerythrin oder phylloerythrinähnlichen Körpern, die ja unter den oben angewandten

Digitized by Google

Bedingungen leicht erfolgen müßte, konnte nichts beobachtet werden, wie überhaupt entgegen den Angaben von Noack eine Rückverwandelbarkeit der Tricarbonsäure in Phylloerythrin oder phylloerythrin-ähnliche Körper nie festgestellt werden konnte. Auch bei längerem Stehen in Salzsäure war keinerlei spektroskopische Veränderung eingetreten. Beim Erhitzen des Triesters mit Pyridin-Soda, eine Reaktion, die beim Chloroporphyrin e_6 leicht Ringschluß gibt, konnte auch nach stundenlanger Behandlung nur reinstes Ausgangsmaterial festgestellt werden.

Ameisensäure-Abbau der Tricarbonsäure zu Rhodoporphyrin.

40 mg freie Phylloerythrin-tricarbonsäure wurden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und 18 Stunden lang am Sandbad erhitzt. Die Farbe der Lösung ging allmählich von Blaurot in tief Violettrot über und in diesem Stadium ergab eine Probe, spektroskopiert, das reine Rhodoporphyrinspektrum. Bei der Aufarbeitung über Äther konnten mit 0,5 bis 1-proc. HCl nur Spuren von Porphyrin, spektroskopisch identisch mit dem Ausgangsmaterial, ausgezogen werden. Die Auszüge mit 2—5-proc. HCl ergaben vereinigt das reine Rhodoporphyrinspektrum. Aus Äther wurde das Rhodoporphyrin mit seiner charakteristischen Schwerlöslichkeit in Form von schönen, prismatischen Nadeln krystallisiert erhalten. Zur Darstellung des Esters wurde das Porphyrin wiederum in Äther getrieben und die Lösung mit Diazomethan versetzt. Der Ester krystallisierte aus Äther in großen Prismen. Schmelzp. 264°; Misch-Schmelzpunkt mit Rhodoporphyrin anderer Darstellung ergab keine Depression.

2,620 mg Subst.: 6,920 mg CO_2, 1,660 mg H_2O. — 2,535 mg Subst.: 1,570 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$	Ber. C 72,05	H 6,76	$2(OCH_3)$ 10,80	
	Gef. „ 72,03	„ 7,09	OCH_3 8,19.	

Digitized by Google

Identifizierung von Isophäoporphyrin a_3 mit Desoxo-phyllerythrin (W. Hagert u. E. Lakatos).

Das aus Phylloerythrin durch Reduktion nach Wolff-Kishner erhaltene „Desoxophyllerythrin“[1]) hatte sich als spektroskopisch völlig identisch mit dem schon von H. Fischer und R. Bäumler[2]) erhaltenen „Isophäoporphyrin a_3“ erwiesen; zum Zwecke eines ausgedehnten Vergleichs wurde daher die Darstellung des letzteren durch Abbau von Phäophorbid a mittels Bromwasserstoff-Eisessig bei 170—180° wiederholt.

Als Produkte dieses Abbaus wurden 4 Porphyrine erhalten: „Isophäoporphyrin a_3“ als Hauptprodukt, daneben Isophäoporphyrin a_4 sowie Phyllo- und Pyrroporphyrin. Der Nachweis des Phylloporphyrins in diesem Gemisch wurde eindeutig erbracht durch Krystallisation der niedrigsten Salzsäurefraktion aus Äther und Behandlung der erhaltenen Porphyrine mit 20-proc. Oleum; es entstand ein Sulfon, das wegen seiner hohen Salzsäurezahl leicht isoliert und zur Krystallisation gebracht werden konnte; Spektrum und Salzsäurezahl machen Phylloporphyrinsulfon wahrscheinlich.

Die Erkennung des Pyrroporphyrins, dessen Spektrum dem des „Isophäoporphyrins a_3“ sehr ähnlich ist, sowie die Trennung dieser beiden Porphyrine erfolgte auf Grund der Verschiedenheiten im Streifen IV: In verdünnter Lösung zeigt Pyrroporphyrin hier einen Doppelstreifen, während Isophäoporphyrin a_3 einen gegenüber Pyrroporphyrin nach Violett verschobenen, einfachen und wesentlich schwächeren Streifen besitzt. Die Trennung des „Isophäoporphyrins a_3“ von Isophäoporphyrin a_4 bereitet keine Schwierigkeiten, da sie sich spektroskopisch genau verfolgen läßt.

Das auf diese Weise erhaltene „Isophäoporphyrin a_3“ wurde aus Äther krystallisiert, über Salzsäure umfraktioniert und nochmals aus Äther krystallisiert.

---

[1]) A. 485, 14 (1930). [2]) A. 480, 218 (1929).

Digitized by Google

Zur Analyse i. V. bei 125° getrocknet.

4,706, 6,068 mg Subst.: 13,015, 16,090 mg CO_2, 2,810, 3,480 mg H_2O. — 3,660, 2,875 mg Subst.: 0,359 (17°, 721 mm), 0,278 (14°, 719 mm) ccm N_2.

$C_{33}H_{36}N_4O_2$ Ber. C 76,11 H 6,97 N 10,77
Gef. „ 75,43, 75,01 „ 6,68, 6,42 „ 10,95, 10,88.

Das Porphyrin wurde in der üblichen Weise verestert und aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert und umkrystallisiert. Schmelzp. 259°.

Zur Analyse i. V. bei 90° getrocknet.

4,516 mg Subst.: 12,490 mg CO_2, 2,800 mg H_2O. — 3,005, 4,390 mg Subst.: 0,300 (20°, 727 mm), 0,412 (18°, 727 mm) ccm N_2.

$C_{34}H_{38}N_4O_2$ Ber. C 76,35 H 7,17 N 10,49
Gef. „ 75,43 „ 6,94 „ 11,13, 10,53.

Mit einem Teil des Porphyrins wurde die Reduktion nach Wolff-Kishner durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurde aus Äther krystallisiert und bei 90° im Vakuum getrocknet.

4,464 mg Subst.: 12,290 mg CO_2, 2,815 mg H_2O. — 3,415 mg Subst.: 0,344 ccm N_2 (18°, 728 mm).

Gef. C 75,09 H 7,06 N 11,32.

Der aus diesem Produkt dargestellte und aus Chloroform–Methylalkohol krystallisierte Ester zeigte einen Schmelzpunkt von 264°.

Zur Analyse bei 90° i. V. getrocknet.

4,338 mg Subst.: 12,075 mg CO_2, 2,780 mg H_2O. — 3,445 mg Subst.: 0,314 ccm N_2 (18°, 728 mm).

Gef. C 75,90 H 7,17 N 10,24.

Ein anderer Teil des Porphyrins wurde der katalytischen Hydrierung unterworfen, wobei die Wasserstoffaufnahme 2,94 Mol betrug; die farblose Hydrierungslösung ergab bei der Reoxydation in 51-proc. Ausbeute das ursprüngliche Porphyrin zurück. Dieses wurde verestert und aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 264°, eine Depression mit Desoxophyllerythrinester (Schmelzp. 263°) trat nicht ein.

Zur Analyse bei 90° i. V. getrocknet.

5,790 mg Subst.: 16,100 mg CO_2, 3,605 mg H_2O. — 3,075 mg Subst.: 0,288 ccm N_2 (20°, 726 mm). — 4,851 mg Subst.: 1,940 mg AgJ.

Digitized by Google

$C_{34}H_{38}N_4O_2$	Ber.	C 76,35	H 7,17	N 10,49	1 OCH_3	5,81
	Gef.	„ 75,84	„ 6,97	„ 10,42	„	5,28.

Darstellung von Methylphäophorbid a aus Methylchlorophyllid a + b (Filser).

Die Darstellung des Methylphäophorbids a aus Methylchlorophyllid a + b erfolgte nach Willstätter (Chlorophyllbuch S. 278) durch einfaches Fraktionieren mit 17-proc. HCl. Es muß bei dieser Methode schnell gearbeitet werden, um ein Verseifen des Methylphäophorbids a zu vermeiden. Man treibt den Farbstoff durch Verdünnen der HCl mit viel Wasser sofort wieder in Äther und entfernt etwas verseiftes Produkt mit $^n/_{100}$-KOH. Die gut abgetrennte ätherische Lösung engt man, ohne sie vorher zu trocknen, schnell auf ungefähr 100 ccm ein. Beim Stehen über Nacht krystallisiert das Methylphäophorbid a in prächtigen, schwarzblau glänzenden Wetzsteinen oder sechskantigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus. Schmelzp. 228°.

Zur Analyse wird 2mal mit Äther aus der Hülse extrahiert und i. V. bei 100° über P_2O_5 getrocknet.

4,446, 4,267 mg Subst.: 11,570, 11,100 mg CO_2, 2,660, 2,520 mg H_2O. — 3,810 mg Subst.: 0,317 ccm N_2 (20°, 720 mm). — 3,420 mg Subst.: 2,500 mg AgJ.

$C_{36}H_{38}N_4O_6$	Ber.	C 69,45	H 6,11	N 9,00	2 OCH_3	9,96
$C_{36}H_{36}N_4O_6$	„	„ 69,68	„ 5,81	„ 9,03	„	10,00
$C_{36}H_{38}N_4O_5$	„	„ 71,29	„ 6,27	„ 9,24	„	10,21
$C_{36}H_{40}N_4O_6$	„	„ 69,34	„ 6,26	„ 8,99	„	9,95
$C_{36}H_{40}N_4O_5$	„	„ 71,05	„ 6,58	„ 9,21	„	10,18
	Gef.	„ 70,66, 70,94	„ 6,56, 6,61	„ 9,20	„	9,64.

Im wesentlichen decken sich diese Befunde mit den Werten Willstätters.

Darstellung von Methylphäophorbid a durch Umesterung von Phäophytin a + b mit methylalkoholischer HCl.

Die Umesterung erfolgt nach Willstätter (Chlorophyllbuch S. 279). Das nach der Umesterung erhaltene Produkt wurde, wie oben, der Fraktionierung unterworfen. Es ist aber nötig, nach Entfernung des Pyridins die ätherische Lösung mit 10-proc. HCl auszuziehen, um einen chlorin-

Digitized by Google

artigen Farbstoff zu entfernen. Weiter wurde nicht, wie oben, mit 17-proc. sondern mit 18-proc. HCl das Methylphäophorbid extrahiert. Im übrigen verläuft der Fraktionsprozeß genau wie oben. Aus der eingedampften Lösung fällt der Farbstoff in mäßig ausgebildeten Krystallen aus. Durch öfteres Extrahieren aus der Hülse erhält man blauschwarze, wetzsteinartige Krystalle. Schmelzp. 228°. Misch-Schmelzpunkt mit oben erhaltenem Produkt gibt keine Depression.

Zur Analyse wurde über P_2O_5 i. V. bei 80° getrocknet.

4,917, 4,258, 4,388 mg Subst.: 12,655, 10,934, 11,300 mg CO_2 2,710, 2,515, 2,460 mg H_2O. — 2,373, 3,510, 3,740 mg Subst.: 0,187 (18°, 720 mm), 0,274 (15°, 720 mm), 0,299 (20°, 715 mm) ccm N_2 — 3,570, 4,385, 3,746 mg Subst.: 2,620, 2,960, 2,773 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}N_4O_6$	Ber.	C 69,45	H 6,11	N 9,00	$2OCH_3$	9,96
$C_{36}H_{36}N_4O_6$	„	„ 69,68	„ 5,81	„ 9,03	„	10,00
	Gef.	„ 70,19	„ 6,16	„ 8,71	OCH_3	9,70
	„	„ 70,23	„ 6,27	„ 8,76	„	9,78
	„	„ 70,04	„ 6,61	„ 8,77	„	8,92.

Spektroskopischer Vergleich von Methylphäophorbid a und Phäophorbid a.

Bei gleicher Konzentration zeigen die ätherischen Lösungen schon einen Unterschied in der Farbe. Methylphäophorbid a ist in Äther grün, Phäophorbid a dagegen olivgrün. Methylphäophorbid zeigt stärkere Rotfluorescenz als Phäophorbid und die intensiveren Absorptionsstreifen. Die Lage der Streifen ist genau die gleiche, doch fehlt beim Phäophorbid a die Absorption VI, bzw. sie tritt erst in viel stärkerer Konzentration auf.

Methylphäophorbid a.

I. $\underbrace{686{,}7-647{,}3}_{667{,}0}$; II. $\underbrace{619{,}5-602{,}5}_{611{,}0}$; III. (schwach) etwa 561,4;

IV. $\underbrace{540{,}5-528{,}5}_{534{,}4}$; V. $\underbrace{513{,}3-490{,}5}_{501{,}5}$; VI. $\underbrace{477{,}0-461{,}6}_{469{,}3}$; E.-Abs. ab 450,0.

Phäophorbid a.

I. $\underbrace{686{,}2-648{,}7}_{667{,}4}$; II. $\underbrace{619{,}7-603{,}5}_{611{,}6}$; III. (schwach) $\underbrace{568{,}0-556{,}0}_{562{,}0}$

IV. $\underbrace{541{,}5-529{,}2}_{535{,}7}$; V. $\underbrace{517{,}0-490{,}5}_{503{,}6}$; E.-Abs. 454,3.

Im Vergleichsprisma decken sich die Streifen I—V vollständig.

Intensität bei Methylphäophorbid: I, V, IV, II, VI, III.

„ „ Phäophorbid: I, V, IV, II, III.

Digitized by Google

Abbau des Methylphäophorbids a mit HJ-Eisessig.

0,5 g Methylphäophorbid a werden nach H. Fischer und R. Bäumler in 75 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) etwa 7 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Es schlägt dabei die Farbe von Grün nach Rotbraun um. Nach dem Abkühlen wird in 3 Liter Äther gegossen, mit verd. NH_3 eventuell vorhandene freie HJ und Eisessig neutralisiert. Die neutrale ätherische Lösung wird mit 3-proc. HCl ausgezogen. Es geht nur ein sehr kleiner Teil des Farbstoffes in die Säure. Der Rest wird mit 10-proc. HCl aus dem Äther genommen. Durch mehrmaliges Hin- und Hertreiben zwischen HCl und Äther entfernt man die letzten Reste anhaftenden Jods. Die nunmehr vorliegende ätherische Lösung enthält ziemlich reinen Phäoporphyrin a_5-dimethylester. Eingeengt auf ein nicht zu kleines Volumen läßt die Ätherlösung den Farbstoff in rhombischen Blättchen (oft mit abgeschrägten Kanten) von violettem Oberflächenglanz und braunroter Farbe fallen. Der Körper ist im Gegensatz zu Phäoporphyrin a_5 in Chloroform löslich. Schmelzp. 269°. Mischprobe mit Phylloerythrinester bei 250°. Das Spektrum ist mit Phäoporphyrin a_5 identisch.

Zur Analyse wurde 2mal aus Pyridin–Äther umkrystallisiert und i. V. über P_2O_5 bei 80° zur Konstanz getrocknet.

3,934, 5,024 mg Subst.: 10,21, 13,09 mg CO_2, 2,27, 2,90 mg H_2O. — 2,879, 2,594 mg Subst.: 0,225 ccm N_2 (17°, 720 mm), 0,215 (17°, 727 mm) ccm N_2. — 4,990, 2,180 mg Subst.: 2,62, 1,04 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}N_4O_5$

Ber.	C 71,29		H 6,27		N 9,24		$2OCH_3$ 10,21		
Gef.	„ 70,77,	71,06	„ 6,46,	6,46	„ 9,70,	9,37	„	6,30,	7,19.

Versuch der Veresterung von Phäoporphyrin a_5-dimethylester mit Diazomethan.

Phäoporphyrin a_5-dimethylester wird in Aceton gelöst, wenn nötig unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin. Dann gibt man überschüssige ätherische Diazomethanlösung dazu. Nach einiger Zeit tritt N_2-Entwicklung ein, die sich aber immer in bescheidenen Grenzen hält. Beim Stehen über

Digitized by Google

Nacht fällt ein Teil aus. Beim Einengen fällt der Rest. Man filtriert und krystallisiert den Körper aus Chloroform–Methylalkohol um. Das Produkt krystallisiert in quadratischen bis rhombischen Blättchen. Schmelzp. 276°. Mischprobe mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester vom Schmelzp. 269° gibt 268°. Spektrum ist mit diesem identisch.

Zur Analyse i. V. bei 80° getrocknet geben:

4,545 mg Subst.: 11,695 mg CO_2, 1,972 mg H_2O. — 2,615 mg Subst.: 1,910 mg AgJ.

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber. C 71,29	H 6,20	$2OCH_3$ 10,21
	Gef. „ 70,18	„ 4,85	„ 9,65.

Zu einer zweiten Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Oxim von Phäoporphyrin a_5-dimethylester.

0,1 g Phäoporphyrin a_5-dimethylester wird mit Hydroxylamin–Chlorhydrat und Soda nach 1stündigem Kochen in das Oxim übergeführt (vgl. S. 168). Es resultieren große Prismen, die in Pyridin und Methylalkohol leichter löslich sind als das Oxim des Phylloerythrins. Über 300° tritt Zersetzung ein.

Spektrum:

I. $\underbrace{630{,}5—628{,}0}_{629{,}3}$; II. 590,4 . . . $\underbrace{576{,}1—573{,}2}_{574{,}7}$; III. $\underbrace{554{,}9—546{,}4}_{550{,}7}$;

IV. 523,6 . . . $\underbrace{514{,}2—507{,}5}_{510{,}9}$; E.-Abs. ab 437,8.

Intensität: III, IV, II, I.

Spektrum ist mit dem des Oxims aus Phäoporphyrin a_5 identisch. Gegen das Spektrum vom Oxim des Phylloerythrins ist es in seinem 3. Streifen verschoben.

Zur Analyse wurde i. V. bei 80° über P_2O_5 getrocknet.

4,044 mg Subst.: 10,260 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 2,935 mg Subst.: 0,309 ccm N_2 (18°, 706 mm). — 3,677 mg Subst.: 2,675 mg AgJ.

$C_{36}H_{39}N_5O_5$	Ber. C 69,60	H 6,28	N 11,27	$2OCH_3$ 9,98
	Gef. „ 69,20	„ 6,23	„ 11,47	„ 9,61.

Abbau des Phäoporphyrin a_5-dimethylesters mit Ameisensäure.

0,1 g Phäoporphyrin a_5-dimethylester werden mit 50 ccm Ameisensäure 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt in Äther gegossen, die Ameisen-

Digitized by Google

säure mit Wasser herausgewaschen und die letzten Reste der Säure mit NH_3 genau neutralisiert. Man wäscht dann nochmals gründlich mit Wasser. Die so gereinigte ätherische Lösung wird der Fraktionierung mit HCl unterworfen. $^1/_2$-proc. HCl nimmt Chloroporphyrin e_6 aus dem Äther. Identifiziert durch Spektrum, HCl–Zahl und Esterschmelzpunkt. 9-proc. HCl entzieht dem Äther allen Farbstoff mit violetter Farbe. Man treibt diesen Farbstoff sofort wieder in Äther zurück und erhält dann folgendes Spektrum:

I. $\underbrace{638{,}6—635{,}7}_{637{,}1}$; II. 599,6 . . . $\underbrace{591{,}9—587{,}5}_{589{,}7}$ . . . $\underbrace{585{,}5—580{,}6}_{583{,}1}$;

III. $\underbrace{565{,}6—554{,}2}_{559{,}9}$; IV. $\underbrace{529{,}8—513{,}2}_{521{,}5}$; E.-Abs. ab 447,2.

Intensität: III, II, IV, I.

Dieses Spektrum ist mit Phylloerythrin identisch und in seinem dritten Streifen gegen Phäoporphyrin a_5 verschoben.

Aufspaltung von Phäoporphyrin a_5-dimethylester mit methylalkoholischem Kali.

0,1 g Ester wurde in 11 ccm Pyridin gelöst, mit 240 ccm Sprit versetzt und 25 ccm 10-proc. methylalkoholisches Kali zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei ein Farbumschlag von Rot nach Braun eintrat. Nach dem Schütteln wurde in 3 Liter Äther gegossen und mit verdünnter HCl genau neutralisiert, hierauf mit Wasser der Alkohol herausgewaschen und mit Salzsäure fraktioniert. 2-proc. HCl nimmt den gesamten Farbstoff mit blau-rotstichiger Farbe auf. Wieder in Äther getrieben zeigt der Farbstoff ein Spektrum, das mit dem des Chloroporphyrins e_6 identisch ist.

Die Veresterung dieses Körpers mit Diazomethan ergibt einen Ester, der einen Schmelzp. von 228° zeigt. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diazomethanester des Aufspaltungsproduktes aus Phäoporphyrin a_5 gibt keine Depression.

Digitized by Google

Rückverwandlung des aufgespaltenen Porphyrinesters in Phäoporphyrin a_5-dimethylester.

Der aufgespaltene Ester wird mit Pyridin unter Zusatz von Natriumcarbonat 1 Stunde lang auf dem Sandbad gekocht. Man gibt in Äther und fraktioniert mit HCl. 2-proc. HCl nimmt ungefähr $^1/_3$ des Farbstoffs auf. Der Rest wird mit 9-proc. HCl dem Äther entzogen. Die 2-proc. Fraktion zeigt in Äther spektroskopische Identität mit Chloroporphyrin e_6. Die 9-proc. Fraktion ist spektroskopisch identisch mit Phäoporphyrin a_5. Die Substanz krystallisiert aus Äther in Prismen, die in ihrem Habitus denen des Diazomethanesters des Phäoporphyrins a_5 gleich sind. Der Porphyrinester zeigt einen Schmelzpunkt von 272° und gibt mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester keine Depression.

Aufspaltung von Phäoporphyrin a_5-dimethylester mit methylalkoholischer Salzsäure.

0,2 g Ester werden mit etwa 20 ccm methylalkoholischer HCl 24 Stunden im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Dann wird die Lösung unter Äther mit 1 Liter Wasser verdünnt. Es treten auch bei Anwendung großer Mengen Äther reichlich Flocken auf und der Farbstoff ist nicht ganz in den Äther zu treiben. Man läßt die saure, wäßrige Suspension ab und verarbeitet getrennt. Die ätherische Lösung wird mit 2-proc. HCl ausgezogen, wobei man einen blauen, rotstichigen Extrakt erhält.

In Äther ergibt sich folgendes Spektrum:

I. $\underbrace{634{,}0—629{,}2}_{631{,}6}$; II. $\underbrace{593{,}2—572{,}8}_{583{,}0}$; III. unscharf $\underbrace{550{,}0—536{,}4}_{543{,}2}$;
IV. $\underbrace{519{,}7—492{,}7}_{506{,}2}$; E.-Abs. ab 442,7.

Intensität: IV, III, II, I.

Das Spektrum ist identisch mit dem von Chloroporphyrin e_6.

Der Körper krystallisiert sehr gut aus Äther in sechseckigen, an den Ecken oft abgestumpften Blättchen. Schmelzp. 243°.

Digitized by Google

i. V. über P_2O_5 bei 80° getrocknet geben:

5,843, 4,340 mg Subst.: 14,720, 10,940 mg CO_2, 3,285, 2,470 mg H_2O. — 3,500, 3,927 mg Subst.: 0,276 (17°, 717 mm), 0,316 (16°, 720 mm) ccm N_2. — 4,690, 3,279 mg Subst.: 5,190, 3,200 mg AgJ.

$C_{37}H_{40}N_4O_6$	Ber.	C 69,81	H 6,29	N 8,81	3 OCH_3 14,62
	Gef.	„ 68,71	„ 6,29	„ 8,76	„ 14,63
	„	„ 68,75	„ 6,37	„ 8,94	„ 12,89.

Dieser Körper ist der Trimethylester von Chloroporphyrin e_6. Keine Schmelzpunktsdepression. Der Restäther enthält noch ein Porphyrin, das sich mit 6-proc. HCl extrahieren läßt. Die Salzsäure ist violett gefärbt. In Pyridin–Äther zeigt dieser Körper ein dem Phäoporphyrin gleiches Spektrum. Schmelzp. 268°. Mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester keine Depression, mit Phylloerythrin-ester dagegen auf 238°.

Zur Analyse wurde aus Pyridin–Äther umkrystallisiert und bei 80° i. V. getrocknet.

4,313 mg Subst.: 11,305 mg CO_2, 2,470 mg H_2O. — 3,695 mg Subst.: 0,333 ccm N_2 (17°, 719 mm). — 2,843 mg Subst.: 1,600 mg AgJ.

$C_{34}H_{38}N_4O_6$	Ber.	C 74,18	H 6,91	N 10,18	1 OCH_3 5,66
$C_{36}H_{38}N_4O_5$	„	„ 71,29	„ 6,27	„ 9,24	2 OCH_3 10,21
	Gef.	„ 71,49	„ 6,41	„ 9,85	„ 7,27.

Das die Flocken enthaltende Waschwasser wird mit Chloroform durchgeschüttelt. Dabei geht alles in Lösung. Das Chloroform zeigt nun eine dunkelrote Farbe. Es wird nach der üblichen Methode aufgearbeitet. Die Krystallisation ist dieselbe wie beim Chloroporphyrin e_6-ester. Sechseckige, an den Ecken oft abgestumpfte Blättchen. Schmelzp. 243°, ohne Depression mit dem oben erhaltenen Chloroporphyrin e_6-ester.

Reduktion des Methylphäophorbids a mit Ameisensäure–Eisen bei 20° nach Noack.

0,1 g Methylphäophorbid a werden in 24 ccm Ameisensäure gelöst und mit 6 ccm Wasser versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man gießt in viel Äther und wäscht die Ameisensäure mit Wasser heraus. Der

Digitized by Google

Äther war von Anfang an rot gefärbt. Bei der Fraktionierung geht ein kleiner Teil in 5-proc. HCl, die Hauptmenge läßt sich aber mit 10-proc. HCl dem Äther entziehen. Das so erhaltene Produkt zeigt ein dem Phäoporphyrin sehr ähnliches Spektrum, enthält aber noch einen Streifen von 651—645. Nach Umkrystallisation aus Pyridin–Äther verschwindet dieser Streifen und das Spektrum ist mit dem des Phäoporphyrins restlos identisch.

Schmelzp. 269°, mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester keine Depression.

Der Körper krystallisiert in schief abgeschnittenen Prismen.

4,230 mg Subst.: 10,930 mg CO_2, 2,385 mg H_2O. — 3,335 mg Subst.: 0,275 ccm N_2 (16°, 729 mm).

$C_{30}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 71,29	H 6,27	N 9,24.
	Gef.	„ 70,47	„ 6,31	„ 9,31.

Reduktion des Methylphäophorbids a mit Ameisensäure und Eisen bei 60—70° nach Noack.

Es wurde genau nach der Vorschrift von Noack gearbeitet. Auch decken sich alle Beobachtungen mit den angegebenen. Beim Auswaschen der schwach braun gefärbten ameisensauren Ätherlösung verdichtet sich die Farbe nach Rot. Das Rohprodukt zeigt ebenfalls eine Absorption bei 651—646. Das Spektrum der aus Pyridin–Äther umkrystallisierten Substanz ist identisch mit dem von Phäoporphyrin a_5.

Schmelzp. 273°; mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester keine Depression.

5,007 mg Subst.: 13,025 mg CO_2, 2,880 mg H_2O. — 2,920 mg Subst.: 0,245 ccm N_2 (18°, 721 mm).

$C_{36}H_{38}N_4O_5$	Ber.	C 71,29	H 6,27	N 9,24.
	Gef.	„ 70,94	„ 6,44	„ 9,34.

Abbau des Methylphäophorbids a mit Ameisensäure zu Phylloerythrin.

0,1 g Methylphäophorbid a wird mit 50 ccm Ameisensäure 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gießt man in 2 Liter Äther und wäscht die Ameisensäure mit Wasser heraus. Die letzten Reste

Digitized by Google

der Säure neutralisiert man mit NH_3 und wäscht nochmals gründlich mit Wasser nach. Beim Fraktionieren erhält man mit 6-proc. HCl einen grünen Auszug, der wieder in Äther getrieben, weinrote Farbe zeigt. Reinigen läßt sich das Porphyrin durch Fraktionieren nicht ganz, da es von einem Chlorin von annähernd der gleichen HCl-Zahl begleitet ist. Eine Reinigung durch fraktionierte Krystallisation konnte aus Materialmangel nicht durchgeführt werden.

Spektrum: I. (unscharf) $\underbrace{643{,}3-636{,}3}_{639{,}8}$; II. $\underbrace{593{,}5-572{,}2}_{582{,}8}$; III. $\underbrace{559{,}9-537{,}1}_{548{,}5}$; IV. $\underbrace{522{,}0-497{,}0.}_{509{,}5}$ E.-Abs. ab 454,2.

Intensität: III, II, IV, I.

Das im Restäther enthaltene Chlorin ist spektroskopisch dem Methylphäophorbid a sehr ähnlich und in Alkali sehr schwer löslich.

Da auf diese Weise kein brauchbares Resultat erzielt wurde, wurde der Abbau bei erhöhter Temperatur unter Druck ausgeführt.

0,1 g Methylphäophorbid a wurde im Einschlußrohr mit 25 ccm Ameisensäure 8 Stunden auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie oben. 6-proc. HCl entzieht dem Äther einen mit grüner Farbe in Salzsäure löslichen Farbstoff, der in Prismen krystallisiert. Zeigt keinen Schmelzpunkt.

Spektrum: I. $\underbrace{634{,}6-630{,}7}_{632{,}6}$; II. $\underbrace{591{,}5-575{,}2}_{583{,}3}$; III. $\underbrace{560{,}2-547{,}7}_{553{,}9}$; IV. $\underbrace{520{,}7-508{,}6.}_{514{,}7}$ E.-Abs. ab 443,0.

Intensität: III, II, IV, I.

Zur Analyse reichte das Material nicht. Der Restäther enthält ein Chlorin, dessen Spektrum gegen Methylphäophorbid a um etwa 3—4 $\mu\mu$ nach Violett verschoben ist.

Auch mit dieser Methode war die Porphyrinausbeute sehr gering. Es wurde deshalb unter den gleichen Bedingungen die Temperatur auf 165° gesteigert. Beim Fraktionieren nehmen 3- und 6-proc. HCl nur noch sehr wenig Farbstoff auf. Die Hauptmenge findet sich in der 10- bis 12-proc. Säure. Durch Neutralisation mit NH_4OH und mehrmaliges Hin- und Hertreiben zwischen HCl und Äther reinigt man von mitgerissenem Chlorin, dampft auf ein

Digitized by Google

kleines Volumen ein und läßt krystallisieren. Da hier nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, wurde der letzte Rest Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt und das Porphyrin sofort im Kolben mit Methylalkohol–HCl verestert. Der Ester krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Wetzsteinen von tiefroter Farbe und intensivem violettem Oberflächenglanz. Schmelzp. 235°.

Spektrum: I. $\underbrace{639{,}0-635{,}5}_{637{,}2}$; II. $\underbrace{601{,}9-580{,}3}_{591{,}1}$; III. $\underbrace{567{,}6-557{,}2}_{562{,}4}$;
IV. $\underbrace{529{,}8-515{,}8}_{522{,}8}$. E.-Abs. ab 445,1.

Intensität: III, II, IV, I.

Ein Vergleich mit Phäoporphyrin a_5 zeigt eine Verschiebung des dritten Streifens nach Violett, mit Phylloerythrin ist das Spektrum identisch.

Im Restäther ist ein Chlorin, das erst in höher als 12-proc. HCl geht. Beim Einengen des Äthers fällt es in wetzsteinartigen Aggregaten aus.

I. $\underbrace{686{,}3-641{,}1}_{663{,}7}$; II. $\underbrace{618{,}3-597{,}3}_{607{,}8}$; III. $\underbrace{565{,}8-555{,}8}_{560{,}8}$;
IV. $\underbrace{541{,}3-527{,}4}_{534{,}4}$; V. $\underbrace{517{,}6-486{,}6}_{502{,}1}$; VI. $\underbrace{478{,}4-461{,}5}_{469{,}9}$. E.-Abs. ab 444,1.

Intensität: I, V, IV, II, III, VI.

Gegen Methylphäophorbid a ist das Spektrum nach Violett verschoben.

4,735 mg Subst.: 12,638 mg CO_2, 2,764 mg H_2O. — 3,490 mg Subst.: 0,316 ccm N_2 (18°, 724 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 73,02	H 6,57	N 10,14
	Gef.	„ 72,79	„ 6,53	„ 10,12.

Erhitzt man noch höher, so verschwindet das Chlorin und man erhält nur Porphyrine. Bei 175° erhält man das beschriebene Porphyrin in genügend großer Menge. Es krystallisiert aus Äther in verfilzten Nadeln, zeigt keinen Schmelzpunkt und ist in Äther sehr schwer löslich.

5,165 mg Subst. (bei 80° getr.): 13,925 mg CO_2, 2,985 mg H_2O. — 3,300 mg Subst.: 0,279 ccm N_2 (20°, 733 mm).

Digitized by Google

$C_{33}H_{34}N_4O_3$	Ber.	C 74,15	H 6,37	N 10,49
	Gef.	„ 73,53	„ 6,47	„ 9,50.

Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Eisessig nimmt die Substanz 4,13 Proc. Chlor als Chloroform auf.

4,390 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 0,733 mg AgJ.

Gef. Cl 4,13.

Das mit CH_3OH—HCl veresterte Produkt krystallisiert in schief abgeschnittenen Prismen und zeigt einen Schmelzpunkt von 262°; mit Phylloerythrinester keine Depression. Das Spektrum ist mit dem des freien Porphyrins identisch.

4,380 mg Subst.: 11,912 mg CO_2, 2,815 mg H_2O. — 4,560 mg Subst.: 0,410 ccm N_2 (19°, 733 mm). — 4,542 mg Subst.: 1,867 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,57	N 10,22	1 OCH_3 5,65
	Gef.	„ 74,20	„ 7,19	„ 10,14	„ 5,43.

Oxim des durch Ameisensäureabbau aus Methylphäophorbid a erhaltenen Phylloerythrins.

0,1 g Phylloerythrinester wird in 12 ccm Pyridin in der Hitze gelöst und zu der heißen Lösung ein inniges Gemisch von 0,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0,5 g entwässerter Soda zugegeben. Das Ganze wird 15 Minuten am Sandbad gekocht. Die Lösung wird von Hydroxylamin-Chlorhydrat und Soda abfiltriert und 2 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird nochmals filtriert und im Vakuum im geteilten Claisenkolben bei 60° auf ein sehr kleines Volumen eingeengt. Nach einigen Stunden krystallisiert das Oxim in kleinen Plättchen mit abgeschrägten Ecken aus. Man filtriert ab und wäscht die Krystalle auf dem Filter mit Methylalkohol, Wasser und wieder mit Methylalkohol. Über 300° zeigt das Oxim Zersetzung.

Spektrum: I. $\underbrace{631{,}9-628{,}5}_{630{,}2}$; II. 588,8 ... $\underbrace{576{,}7-573{,}5}_{574{,}6}$;

III. $\underbrace{554{,}0-546{,}2}_{550{,}1}$; IV. unsymmetrisch: $\underbrace{523{,}3-506{,}2}_{514{,}7}$. E.-Abs. ab 441,4.

Intensität: III, IV, II, I.

Das Spektrum ist identisch mit dem des Phylloerythrinoxims aus Gallen-Phylloerythrin. Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum über P_2O_5 zur Konstanz getrocknet.

Digitized by Google

4,800 mg Subst.: 12,665 mg CO_2, 2,615 mg H_2O. — 3,070 mg Subst.: 0,351 ccm N_2 (18°, 706 mm). — 3,200 mg Subst.: 1,238 mg AgJ.

$C_{31}H_{37}N_5O_3$	Ber.	C 72,09	H 6,42	N 12,75	1 OCH_3 5,49
	Gef.	„ 71,96	„ 6,10	„ 12,46	„ 5,11.

Überführung von Chloroporphyrin e_6 in Phäoporphyrin a_5 (Moldenhauer).

50 mg Chloroporphyrin e_6 werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 0,2 g entwässerter Soda am Sandbad gekocht. Eine Probe zeigt, daß schon nach wenigen Minuten eine spektrale Verschiebung auftritt. Nach 20 Minuten ist die Umsetzung beendet, die Lösung wird filtriert und über Äther aufgearbeitet. Nach einer sehr kleinen Vorfraktion mit 2-proc. Salzsäure, die Ausgangsmaterial enthält, wird die Hauptmenge des Farbstoffs mit 7—9-proc. Salzsäure extrahiert. Wieder in Äther zurückgetrieben, wird das erhaltene Porphyrin aus Äther zur Krystallisation gebracht. Es krystallisiert aus Äther in Wetzsteinen. Spektroskopisch ist es vollkommen identisch mit Phäoporphyrin a_5. Nach der Analyse könnte es sich um einen Monomethylester handeln. Der Schmelzpunkt von 254° (korr.) und das Nichtauftreten einer Depression mit dem Diazomethanester von Phäoporphyrin a_5 weisen darauf hin, daß lediglich ein Teil verseift ist, womit die Ausziehbarkeit mit Ammoniak aus der ätherischen Lösung übereinstimmt.

4,792 mg Subst. (bei 90° i. V. getr.): 12,425 mg CO_2, 2,685 mg H_2O. — 3,215 mg Subst.: 0,277 ccm N (21°, 715 mm). — 4,727 mg Subst.: 2,370 mg AgJ.

$C_{35}H_{36}O_5N_4$	Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46	OCH_3 5,24
	Gef.	„ 70,72	„ 6,27	„ 9,41	„ 6,62.

Überführung von Chloroporphyrin e_6-trimethylester in Phäoporphyrin a_5-dimethylester.

50 mg des Trimethylesters werden wie beim vorhergehenden Versuch 20 Minuten mit Pyridin und Soda gekocht. Auch hier tritt die spektroskopische Verschiebung zum Phäoporphyrin a_5-Spektrum auf. Bei der Aufarbeitung über Äther ergibt sich jedoch, daß hier noch eine beträchtliche

Digitized by Google

Menge Ausgangsmaterial vorhanden ist. Dieses wird quantitativ mit 3-proc. Salzsäure aus der Ätherlösung entfernt. Das neu erhaltene Porphyrin krystallisiert aus Äther prachtvoll in prismatischen Stäbchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 281° (korr.). Die Mischprobe mit dem Diazomethanester von Phäoporphyrin a_5 ergab keine Depression. Es handelt sich demnach um Phäoporphyrin a_5-dimethylester.

5,720 mg Subst. (bei 90° i. V. getr.): 14,935 mg CO_2, 3,190 mg H_2O. — 3,545 mg Subst.: 0,311 ccm N (19°, 719 mm). — 4,158 mg Subst.: 3,265 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{38}O_5N_4$	Ber.	C 71,30	H 6,27	N 9,25	OCH_3	10,23
	Gef.	„ 71,37	„ 6,24	„ 9,70	„	10,37.

Die Chloroporphyrine e_5 und e_4 sowie Pseudophyllerythrin sind gegenüber der Einwirkung von Soda in kochendem Pyridin beständig.

Phäoporphyrin a_5-Oxim aus Chloroporphyrin e_6.

0,1 g Chloroporphyrin e_6 wird mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Bariumcarbonat in $^1/_2$ Liter Alkohol über Nacht gekocht. Es geht beim Kochen die Hauptmenge des Farbstoffs in Lösung; die Farbe der Lösung schlägt nach Olivbraun um. Man filtriert vom Bariumcarbonat ab, gießt in Äther und wäscht den Alkohol mit viel Wasser aus. Die Fraktionierung ergibt in der 2-proc. HCl eine größere Menge Ausgangsmaterial, während die 4—8-proc. HCl einen Farbstoff aufnimmt, der mit dem Oxim des Phäoporphyrin a_5 spektroskopisch vollkommen identisch ist. Die höheren Salzsäuren enthalten ein Farbstoffgemisch, dessen Zerlegung nicht durchgeführt wurde, da es sich um sehr kleine Mengen handelte.

Abbau von Chloroporphyrin e_6 mit Bromwasserstoff–Eisessig bei 165°.

50 mg Chloroporphyrin e_6 werden mit 3 ccm Eisessigbromwasserstoff im Bombenrohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 165° erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Farbstoffe mit Ammoniak in Äther getrieben und der Äther mit Salzsäure fraktioniert. Wie sich dabei

Digitized by Google

herausstellt, ist lediglich *Desoxo-phyllerythrin* entstanden, das spektroskopisch identifiziert wurde.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali und Pyridin auf Chloroporphyrin e_6.

50 mg Chloroporphyrin e_6 werden in 5 ccm Pyridin gelöst, mit 150 ccm Sprit verdünnt und mit 15 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali versetzt. Die Mischung wird bei Zimmertemperatur 24 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit hat sich etwas krystallisiertes Natriumsalz abgeschieden; die Lösung wird angesäuert und das Farbstoffgemisch in Äther getrieben. Nach Auswaschen des Pyridins aus der Ätherlösung wird mit Salzsäure fraktioniert. Die 2—4-proc. Säure enthält nach der spektroskopischen Probe Ausgangsmaterial. Daß es sich nicht um Ausgangsmaterial handeln kann, wurde jedoch durch die Methoxylbestimmung des abgedampften Porphyrins nachgewiesen, die negativ ausfiel, während das Ausgangsmaterial 2 Methoxyle enthält.

In der 7—8-proc. Salzsäure ist eine kleine Menge Chloroporphyrin e_5 enthalten, während in der höheren Salzsäure ein grünes, in Äther zweibandiges Produkt enthalten ist, das nicht isoliert wurde.

Kaliumsalz von Chloroporphyrin e_5.

50 mg Chloroporphyrin e_5 werden in 5 ccm Pyridin gelöst, mit 150 ccm Sprit verdünnt und mit 15 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Es krystallisiert dabei in prachtvollen violetten Blättchen das Kaliumsalz aus. Dieses wird abfiltriert und die Mutterlauge über Äther aufgearbeitet. Es ergibt sich, daß keinerlei Abbau des Chloroporphyrin e_5 erfolgt ist. Das Kaliumsalz ist in Methylalkohol spielend mit violetter Farbe löslich, in Wasser etwas schwerer mit grünlicher Farbe löslich und in Pyridin vollkommen unlöslich. Ein Tropfen Eisessig zerlegt das in Wasser gelöste Kaliumsalz sofort, wobei Chloroporphyrin e_5 zurückgebildet wird; dagegen wird beim Durchleiten von Kohlensäure durch die methylalko-

Digitized by Google

holische Lösung des Kaliumsalzes letzteres nicht zersetzt, wie vor dem Spektroskop beobachtet wurde.

Spektrum des Kaliumsalzes in Methylalkohol:

I. $\underbrace{634{,}6-627{,}8}_{631{,}2}$; II. $\underbrace{593{,}8-573{,}4}_{583{,}6}$; III. $\underbrace{566{,}0-550{,}4}_{558{,}2}$;

IV. $\underbrace{524{,}9-511{,}0}_{517{,}9}$.

Im Ganzen ist das Spektrum gegenüber dem der freien Säure bedeutend verwaschener.

Oxim von Chloroporphyrin e_5.

0,1 g aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiertes Chloroporphyrin e_5 wird mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g entwässerter Soda in 20 ccm Pyridin 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Dann wird heiß filtriert und die filtrierte Lösung im Vakuum bis auf 1 ccm eingeengt, dabei krystallisiert das braunrote Oxim des Chloroporphyrin e_5 aus. Diese wurde abfiltriert und auf dem Filter ausgiebig mit Alkohol und Wasser gewaschen.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 90° getrocknet, wobei die Farbe des Oxims in ein dunkles Grün überging.

3,690 mg Subst.: 0,408 ccm N (21°, 707 mm).

$C_{33}H_{35}N_5O_5$ Ber. N 12,05 Gef. N 11,95.

Reduktion von Chloroporphyrin e_5 nach Wolff-Kishner.

0,1 g Chloroporphyrin e_5 wird mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Hydrazin im Silbereinsatz eines Bombenrohrs 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in Äther und bringt durch Zugabe von verdünnter Salzsäure die entstandenen Farbstoffe im Äther in Lösung. Zunächst entzieht man nun das entstandene Porphyringemisch mit 4-proc. Salzsäure dem Äther und treibt in frischen Äther. In der ersten ätherischen Lösung bleibt im wesentlichen etwas Chlorin zurück. Die zweite ätherische Lösung, die rein rote Farbe aufweist, wird mit Salzsäure fraktioniert. Mit 0,5-proc. Salzsäure erhält man *Phylloporphyrin*, dem etwas Pyrroporphyrin beigemengt ist. In der 2-proc. Salz-

Digitized by Google

säure ist *Pyrroporphyrin* enthalten, die Hauptmenge aus der 4-proc. Salzsäure ist *Rhodoporphyrin.*

Abbau von Chloroporphyrin e_4 mit Bromwasserstoff–Eisessig bei 180°.

50 mg Chloroporphyrin e_4 werden mit 3 ccm Bromwasserstoff–Eisessig eingeschmolzen und 2 Stunden bei 175—180° gehalten. Nach dem Erkalten werden die Farbstoffe in Äther getrieben. Bei der Fraktionierung ergibt sich, daß alles Porphyrin glatt in die 2-proc. Salzsäure geht. Der Äther ist dann noch leicht grün gefärbt. Dieser grüne Farbstoff, der mit 10-proc. Salzsäure extrahierbar ist, wurde nicht mehr ermittelt. Das Porphyrin aus der niederen Salzsäure ist einheitlich, es krystallisiert aus Äther prachtvoll aus und wie durch Spektroskopie und Analyse nachgewiesen wurde, handelt es sich um reines *Phylloporphyrin.*

Oxydative Aufspaltung von Pseudophylloerythrin.

100 mg Pseudophylloerythrin werden in 10 ccm Pyridin gelöst, mit 250 ccm Sprit verdünnt, mit 30 ccm 10-proc. methylalkoholischem Kali versetzt und 24 Stunden bei Luftzutritt geschüttelt. Bei der Aufarbeitung über Äther ergibt sich, daß etwa 60 Proc. des Farbstoffes mit 2-proc. Salzsäure ausgezogen werden können. Diese Fraktion wird mehrmals über Äther–Salzsäure hin und her getrieben, bis die Salzsäurelösung rein blau, in dicker Schicht violett ist und keinerlei Flocken mehr auftreten und in der spektroskopischen Probe vom Ausgangsmaterial keine Anzeichen mehr zu sehen sind. Die Ätherlösung dieses neu entstandenen Porphyrins ist violett-rot und Ammoniak entzieht schon bei größter Verdünnung den Farbstoff vollkommen mit ziegelroter Farbe.

Im übrigen ist in der anfänglichen Ätherlösung nur noch Ausgangsmaterial enthalten.

5,485 mg Subst.: 13,765 mg CO_2, 2,880 mg H_2O. — 3,220 mg Subst.: 0,274 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{33}H_{34}O_6N_4$	Ber.	C 68,01	H 5,88	N 9,62
	Gef.	„ 68,44	„ 5,88	„ 9,38.

Digitized by Google

Ester des aufgespaltenen Pseudophylloerythrins mit methylalkoholischer Salzsäure.

50 mg aufgespaltenes Phylloerythrin werden mit 10 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Man filtriert dann die methylalkoholische Lösung in 150 ccm Chloroform, wäscht mit destilliertem Wasser und Ammoniak die Salzsäure heraus, trocknet das Chloroform durch wiederholtes Filtrieren und engt bis auf 1 ccm ein. Hierzu werden 6 ccm siedenden Methylalkohols gegeben und man erhält dabei den Ester in teilweise gekreuzten, eigenartig abgestuften, flachen Prismen vom Schmelzp. 167—168° (korr.). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt nicht über 170°.

Es wurde bei 90° zur Analyse getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Schmelzpunkt interessanterweise bei 264° (korr.). Die Analyse stimmt am besten auf einen Monomethylester, wobei die anderen beiden Carboxylgruppen ein inneres Anhydrid gegeben haben.

5,112 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 2,980 mg H_2O. — 4,160 mg Subst.: 0,333 ccm N (18°, 719 mm). — 2,005 mg Subst.: 0,970 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_5N_4$	Ber.	C 70,06	H 6,58	N 9,62	OCH_3 5,32
	Gef.	„ 69,41	„ 6,52	„ 8,88	„ 6,39.

Ester des aufgespaltenen Pseudophylloerythrins mit Diazomethan.

Die reine getrocknete Ätherlösung des aufgespaltenen Phylloerythrins aus einem Ansatz von 200 mg Pseudophylloerythrin wird durch 12stündiges Stehen mit überschüssigem Diazomethan in Äther verestert. Nach dieser Zeit wird der Äther abgedampft, wobei der Trimethylester des aufgespaltenen Phylloerythrins krystallisiert erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt bei 237° (korr.) und gibt mit dem auf dieselbe Weise erhaltenen Trimethylester aus natürlichem Phylloerythrin keine Depression. Löst man die Schmelzen nach dem Erkalten in Pyridin, so zeigt sich, daß kein weiterer Abbau bei der Temperatur bis 250° erfolgt ist.

4,316 mg Subst. (bei 90° i. V. getr.): 10,945 mg CO_2, 2,685 mg H_2O. — 3,810 mg Subst.: 0,304 ccm N (21°, 715 mm). — 3,785 mg Subst.: 3,730 mg AgJ (korr.).

Digitized by Google

$C_{36}H_{40}O_6N_4$	Ber.	C 69,30	H 6,41	N 8,97	OCH_3 14,89
	Gef.	„ 69,13	„ 6,83	„ 8,72	„ 13,02

Abbau des aufgespaltenen Pseudophylloerythrins mit Bromwasserstoff–Eisessig.

20 mg aufgespaltenes Pseudophylloerythrin werden mit 2 ccm Bromwasserstoff–Eisessig im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 180° erhitzt, und nach dem Erkalten die Farbstoffe mit Ammoniak in Äther getrieben. Die Fraktionierung mit Salzsäure ergibt zu etwa gleichen Teilen aus der 1,5-proc. Salzsäure *Pyrroporphyrin* und aus der 4-proc. Salzsäure *Rhodoporphyrin.* Interessanterweise konnten weder Phylloporphyrin, noch Desoxo-phyllerythrin beobachtet werden.

Versucht man das Porphyrin unter sonst gleichen Bedingungen bei 50° abzubauen, so ergibt die Aufarbeitung neben Ausgangsmaterial nur eine kleine Menge des häufig auftretenden grünen Körpers, der in Äther ein zweibandiges Spektrum besitzt, aber noch nicht näher untersucht ist.

Alkalischer Abbau des aufgespaltenen Pseudophylloerythrinesters.

10 mg des Trimethylesters, der aus aufgespaltenem Pseudophylloerythrin mit Diazomethan erhalten wird, werden in einer kleinen Silberhülse mit 1 ccm Pyridin und 2 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali versetzt. Um eine eventuelle Bildung von Phylloporphyrin zu unterstützen, wird 6 Stunden nur auf 140—145° erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 15-proc. Salzsäure, läßt einige Zeit stehen und filtriert von ausgefallenen Flocken ab. Die klare Lösung wird in Äther getrieben und mit Salzsäure fraktioniert. Es ergibt sich, daß neben etwas Pyrroporphyrin fast quantitativ *Rhodoporphyrin* entstanden ist. *Phylloporphyrin ist nicht nachweisbar.*

Reduktion von Chlorin e nach Wolff-Kishner.

0,1 g Chlorin e wird mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 1,2 ccm Hydrazinhydrat 6 Stunden im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird wie üblich über Äther aufgearbeitet und die

Digitized by Google

Fraktionierung mit Salzsäure ergibt, daß neben Chlorin-gemisch, das nicht näher untersucht wurde, lediglich *Pyrroporphyrin* entstanden ist, wie eindeutig durch spektroskopische Untersuchung festgestellt werden konnte.

Reduktion von Chlorin e-trimethylester nach Wolff-Kishner.

In einem analogen Versuch, wie beim freien Chlorin e, konnte hier neben hauptsächlich Pyrroporphyrin in der 0,3—0,5-proc. Salzsäure auch *Phylloporphyrin* spektroskopisch nachgewiesen werden. Dagegen war weder Phylloerythrin noch Desoxo-phyllerythrin vorhanden.

Umwandlung von Pseudophylloerythrin in Phylloerythrin.

1 g reines aus Äther in Nadeln krystallisiertes Pseudophylloerythrin wird in heißem Pyridin gerade eben gelöst, filtriert und mit der gleichen Menge heißem Eisessig versetzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Produkt innerhalb 10 Stunden aus. Diese Operation wird mehrmals wiederholt und schließlich das Endprodukt aus der Hülse mit Chloroform im Verlauf von 48 Stunden extrahiert. Ein auf diese Weise behandeltes Pseudophylloerythrin wurde aus Chloroform in einer prachtvoll schillernden Krystallisation von sechsseitigen Plättchen erhalten.

4,625 mg Subst. (bei 90° i. V. getr.): 11,475 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 4,330 mg Subst.: 0,360 ccm N (21°, 719 mm). — 7,733 mg Subst.: 2,870 mg AgCl.

$2(C_{33}H_{34}N_4O_3)\cdot CHCl_3$	Ber.	C 67,67	H 5,85	N 9,43	Cl 8,95
	Gef.	„ 67,67	„ 5,66	„ 9,13	„ 9,18

Jodwasserstoffabbau von Phäophytin zu Phäoporphyrin a_5 (Hendschel).

Phäophytin gibt nach der früher beschriebenen Methode[1]) mit Jodwasserstoff ein schön krystallisiertes Porphyrin, das bei der Analyse folgende Werte ergab:

[1]) A. 474, 102 (1929).

Digitized by Google

4,390 mg Subst.: 11,385 mg CO_2. 2,370 mg H_2O. — 3,605 mg Subst.: 0,317 ccm N_2 (20°, 720 mm).

$C_{35}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46	OCH_3 5,24
	Gef.	„ 70,89	„ 6,05	„ 9,71	„ 4,45

Der Misch-Schmelzpunkt des mit Diazomethan veresterten Porphyrins mit dem auf S. 140 beschriebenen Porphyrinester aus Phäophorbid zeigte keine Depression.

Derselbe Körper wurde aus Methylchlorophyllid und aus allomerisiertem Methylchlorophyllid erhalten. Hier sind die Ausbeuten schlechter.

Quantitative Bestimmung der CO_2-Abspaltung (E. Plötz).

Wie früher[1]) beschrieben, wurden die angeführten Porphyrine mit Jodwasserstoff–Eisessig erhitzt. Kohlenmonoxyd wurde dabei nicht abgespalten.

	1. Methylphäoporphyrin a_5	2. Chloroporphyrin e_5	3. Chloroporphyrin e_4 (aus Chloroporphyrin e_6)
Mole CO_2	0,98	0,64	0,75

	4. Chloroporphyrin e_6 (aus Phäoporph. a_5)	5. Chloroporph. e_4 (aus Nr. 4)	6. 3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-propionsäure[2])
Mole CO_2	1,37	0,97	1,08

Berichtigung.

Bd. 485, S. 14, statt C_{33} lies: C_{34}.
„ 485, „ 15, Zeile 7 v. o., statt 0,45 g lies: 0,045 g.
„ 485, „ 16, statt $C_{34}H_{36}N_4Cu$ lies: $C_{34}H_{36}N_4O_2Cu$.
„ 485, „ 17, Zeile 27 v. o., statt 5,95 lies: 8,95.

[1]) A. 478, 283 (1930). [2]) Unveröffentlicht.

Digitized by Google

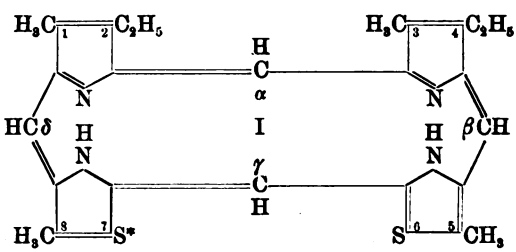
Überführung von Chlorophyll-Pyrroporphyrin in Mesoporphyrin aus Hämin[1]);

von *Hans Fischer* und *Hans-Joachim Riedl.*

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 6. März 1931.)

Die relative Anordnung der Seitenketten in den Chlorophyllporphyrinen Pyrro-, Phyllo-, Rhodo- und Verdoporphyrin ist durch Überführung des Pyrroporphyrins in 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6-triäthyl-7-propionsäure-porphinmethylester[2]) bewiesen worden, ein Resultat, das weiter erhärtet wurde durch die Synthese der drei zuerst genannten Porphyrine.[3]) Hiernach ist die Abstammung dieser Chlorophyllporphyrine von Ätioporphyrin III eindeutig festgestellt. Wie schon oft hervorgehoben, rückt damit Pyrroporphyrin in nahe verwandtschaftliche Beziehungen zu Mesoporphyrin. Ersetzt man im Mesoporphyrin IX folgender Konstitution den in



6-Stellung befindlichen Propionsäurerest durch Wasserstoff, so hat man die Formulierung des Pyrroporphyrins vor sich.

Vor kurzem haben wir über eine neue Methode der Einführung des Propionsäurerestes in Porphyrine be-

[1]) XVII. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle. XVI. Mitteilung vgl. H. Fischer, O. Moldenhauer u. O. Süs, A. S. 107.

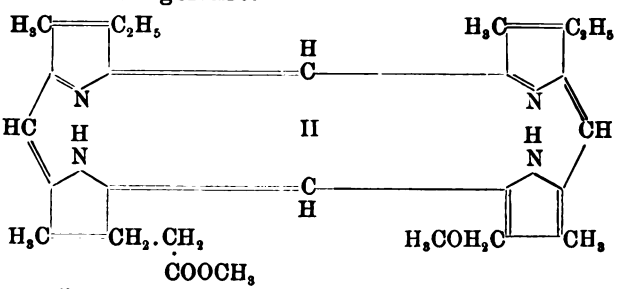
[2]) A. 475, 241 (1929). [3]) A. 480, 109, 235 (1930).

Digitized by Google

richtet[1]) und es hatte naturgemäß einen besonderen Reiz, nachdem gemeinschaftliche Porphyrine aus Blut- und Blattfarbstoff noch nicht gefunden sind, mit Hilfe dieser Methode das Blutfarbstoffporphyrin Mesoporphyrin aus Pyrroporphyrin zu synthetisieren, eine Synthese, die auch noch weiteres Interesse bot, weil dann auf einem neuen Wege der Beweis des Zusammenhangs zwischen Chlorophyll und Hämin in bezug auf Porphyrine erbracht wäre. Wir übertrugen deshalb unser Verfahren auf das Eisensalz des Pyrroporphyrins.

Pyrrohämin[2]) reagiert mit Chlormethyläther bei Gegenwart von Zinntetrachlorid ergiebig und es entsteht das Eisensalz des 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-oxymethylporphins, das aus Eisessig krystallisiert erhalten wurde. Hierbei ist Verseifung und Acetylierung eingetreten wie Methoxyl- und Acetylbestimmung[3]) zeigten. Das erhaltene Hämin machte bei der Elementaranalyse Schwierigkeiten und ergab erst bei Zusatz von Kaliumbichromat richtige Kohlenstoffwerte. Sein Hämochromogenspektrum ist etwa 4 mμ gegenüber dem des Pyrrohämins nach Rot verschoben.

Mittels Eisessig—Bromwasserstoff und Methylalkohol wurde das Oxymethylpyrrohämin in den Ätherester folgender Konstitution übergeführt:



Der Ätherester, der spektroskopisch gegenüber dem Ätherester aus Deuterohämin[4]) um etwa 1 mμ nach Violett

[1]) A. **482**, 214 (1930).

[2]) Treibs u. Wiedemann, A. **460**, 280 (1928); **471**, 208, Fußnote 2 (1929). Vgl. auch O. Warburg, Bioch. Z. **227**, 188 (1930).

[3]) Nach Schöpf u. Heuk, A. **459**, 268 (1927).

[4]) A. **482**, 214 (1930).

Digitized by Google

verschoben ist, gab in üblicher Weise ein gut krystallisiertes Hämin. Die Analysen stießen auf große Schwierigkeiten, was wohl mit der Schwerverbrennlichkeit zusammenhängt. Bessere Werte wurden beim komplexen Kupfersalz erhalten, das in gewohnter Weise gewonnen wurde. Hierbei trat Verseifung der Äthergruppe und Acetylierung ein, wie wieder die Analyse und Acetylbestimmung ergab. Möglicherweise ist die Verseifung der Äthergruppe verursacht durch die Tendenz des Kupfers, die Oxygruppe wenn auch nur in einem Zwischenstadium mit zur Komplexbindung heranzuziehen. Gegebenenfalls wäre dies von großem Interesse, weil beim Chlorophyll vermutlich auch eine Oxygruppe mit für die Komplexsalzbildung, insbesondere beim Phäophorbid a, in Betracht zu ziehen ist.[1])

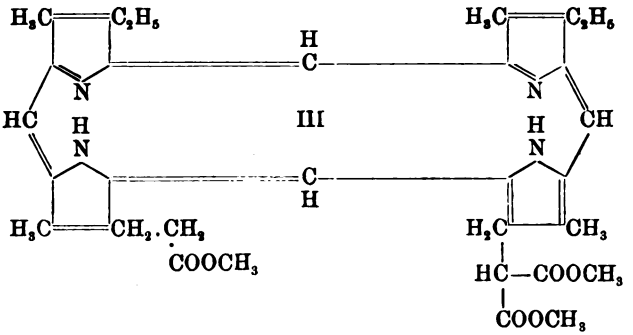
Im übrigen wurden bei der Untersuchung der Kupfersalzbildung beim Ätherester des Dioxymethyl-deuteroporphyrins[2]) ebenfalls ähnliche Beobachtungen gemacht wie beim eben beschriebenen Äther-Ester aus Pyrroporphyrin. Die komplexe Kupfereinführung gelang glatt in Eisessiglösung, die Elementaranalyse aber sowie Methoxyl- und Acetylbestimmung zeigte die Verseifung und Acetylierung der beiden Äthergruppen. Der Acetylwert wurde wieder nach Schöpf ermittelt und stimmt auf den Eintritt von zwei Acetylgruppen. Daß die Äthergruppe und nicht die Estergruppe verseift wurde, zeigt die Unlöslichkeit in verdünntem Ammoniak. Im übrigen scheint die Reaktion nicht immer gleichmäßig zu verlaufen, denn einmal wurde auch ein Produkt erhalten, in dem nach der Methoxylbestimmung nur eine Äthergruppe verseift war.

Das freie Oxymethyl-pyrroporphyrin krystallisiert gut. Mit Hilfe von Eisessig-Bromwasserstoff wurde der Atherester in das Bromid übergeführt, das als Bromhydrat nur amorph isoliert werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliummalonester wurde aus diesem das 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-methylmalonsäure-porphin gewonnen, das als Trimethylester rein dargestellt wurde.

Wiederum ist gegenüber dem analogen Produkt aus Deuteroporphyrin nur eine Verschiebung um etwa 1 mμ nach Violett zu konstatieren; es besteht beinahe vollkommene Übereinstimmung mit Koproporphyrin.

[1]) H. Fischer, O. Moldenhauer u. O. Süs, S. 107.
[2]) Vgl. A. 482, 214 (1930).

Digitized by Google



Als Nebenprodukt entstand noch ein zweites Porphyrin, das durch einen hohen Methoxylwert ausgezeichnet ist. Seine Konstitution wurde nicht aufgeklärt.

Der Trimethylester gab ein schön krystallisiertes Eisensalz, dessen Analyse gut stimmte. Erhitzen mit 1-proc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr hatte sich bei der Decarboxylierung von Uro- und Konchoporphyrin gut bewährt. Auch hier führte diese Methode zum Ziel, das Mesoporphyrin wurde als Dimethylester zur Analyse gebracht. Der Mischschmelzpunkt mit Mesoporphyrinester aus Hämin und mit synthetischem Material[1]) ergab keine Depression. Auch spektroskopisch war bei der Projektion der Spektren übereinander vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Der Ester wurde verseift, das gut krystallisierte Chlorhydrat gewonnen und dieses von Herrn Professor Dr. Steinmetz, dem wir auch an dieser Stelle herzlichst danken, krystallographisch mit einem Präparat aus Hämin vollkommen identisch befunden.

Hiermit ist zum erstenmal, wenn auch auf indirektem Wege, aus Chlorophyll und Hämin ein gemeinsames Porphyrin erhalten und die Ableitung des Chlorophylls von Ätioporphyrin III wiederum bestätigt.

Auf Grund der neueren Abbauresultate des Chlorophylls[2]) besitzen Hämin und Chlorophyll im Grundsystem die gleiche

[1]) A. **459**, 53 (1927).

[2]) Vgl. die vorangehende Mitteilung.

Digitized by Google

Anzahl von Kohlenstoffatomen und nur die Oxydationsstufe der beiden Systeme ist geringfügig verschieden, insbesondere wenn man den Vergleich der Porphyrine durchführt und nicht den der fertigen Farbstoffe. Von den Chlorophyllporphyrinen steht Phäoporphyrin a_5 bis jetzt dem Chlorophyll am nächsten. Es ist ein carboxyliertes Phylloerythrin und enthält nur ein Sauerstoffatom mehr wie Mesoporphyrin. Im Phäoporphyrin stehen an Stelle der beiden Vinylgruppen des Hämins zwei Äthylreste, dafür ist Oxydation eines Propionsäurerestes zu einer β-Ketonsäure erfolgt und dehydrierende Vereinigung der zwischen Keto- und Carboxylgruppe befindlichen Methylengruppe mit der γ-Methingruppe. Also sind zum Hämin 4 Wasserstoffatome hinzugetreten, von denen zwei durch die dehydrierende Ringbildung wieder verbraucht sind; im Ausgleich der beiden anderen Wasserstoffatome ist ein Sauerstoffatom, allerdings an anderer Stelle, eingetreten.

Letzten Endes ist also die Oxydationsstufe der beiden für das Leben auf der Erde so wichtigen Farbstoffe ähnlich, wenn man die Änderungen im Kern des Chlorophylls unberücksichtigt läßt. Wir halten es nicht für gänzlich ausgeschlossen, durch zweckentsprechende Versuchsanordnung, zum Beispiel Eisessig–Jodwasserstoff bei Gegenwart von Jodphosphonium in der Kälte, oder Reduktion nach Clemmensen, vom Chlorophyll direkt zum Mesoporphyrin zu gelangen.

Versuche.

Einwirkung von Chlormethyläther auf Pyrrohämin. Oxymethylpyrrohämin.

2 g Pyrrohämin werden fein gepulvert in 200 ccm Chlormethyläther aufgeschlämmt und unter Eiskühlung innerhalb 5 Minuten mit 15 ccm Zinntetrachlorid tropfenweise versetzt (Umschütteln!). Man nimmt die dunkle Lösung hierauf aus der Kühlung und läßt sie noch unter häufigem Umschwenken bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten stehen. Dann gießt man in Eiswasser und saugt nach 1 Stunde das ausgeflockte Hämin ab. Man trocknet im Exsiccator. Ausbeute

Digitized by Google

an Rohprodukt quantitativ. Zur Analyse wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und bei 60° i. V. getrocknet. Wetzsteinförmige Krystalle. Schmilzt bei 280° noch nicht.

6,982 mg Subst.: 15,720 mg CO_2; 3,480 mg H_2O; 0,825 mg Fe_2O_3. — 4,710 mg mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannte Subst.: 10,680 mg CO_2; 2,355 mg H_2O. — 3,635 mg Subst.: 0,258 ccm N (19°, 719 mm). — 4,653 mg Subst.: 1,050 mg AgCl. — 22,2 mg Subst.: (nach Schöpf) 1,65 ccm Natronlauge vom $\log f = 0{,}28680 - 2$. Methoxylbestimmung negativ.

$C_{32}H_{33}O_3N_4ClFe(OC \cdot CH_3)$ (655,6).

Ber.	C 62,23	H 5,54	N 8,55	Cl 5,41	Fe 8,52	$(OC.CH_3)$ 6,56
Gef.	„ 61,40	„ 5,58	„ 7,85	„ 5,58	„ 8,26	„ 6,19
„	„ 61,84	„ 5,59				

Hämochromogenspektrum:[1])

I. 549,5; II. 519,0; E.-Abs. etwa 440.

Intensität: I, II.

Ätherester des Oxymethylpyrroporphyrins (II).

Das aus 2 g Pyrrohämin erhaltene rohe Oxymethylpyrrohämin wird mit 40 ccm Eisessig—Bromwasserstoff eingeschmolzen und 24 Stunden auf 40° erwärmt (Enteisenung tritt meist schon nach 15 Minuten ein). Die tiefrote Lösung wird im Vakuum eingedampft, wobei die Badtemperatur 60° nicht überschreiten soll. Der Rückstand wird mit 40 ccm absolutem Methylalkohol 20 Minuten auf 50° erwärmt und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Man filtriert, gibt zum Filtrat eine Lösung von 1,6 g Ätzkali in 12 ccm Methylalkohol und läßt 1 Stunde stehen, wobei sich neben Kaliumbromid das Porphyrin flockig abscheidet. Dieses wird abfiltriert und gründlich mit Methylalkohol und Wasser gewaschen. Der Ätherester wird im Exsiccator getrocknet und aus Chloroform—Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 1 g. Das so erhaltene

Fig. 1.
Äther-ester des Oxymethylpyrroporphyrins.
14fache Vergrößerung.

[1]) Eine ausführliche Wiedergabe der Spektren vgl. Dissertation Hans-Joachim Riedl, Technische Hochschule München 1931.

Digitized by Google

Produkt schmilzt bei etwa 215° und wurde so auf den Triester (III) weiterverarbeitet Zur Analyse wurde einmal aus Pyridin und zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt 232°. Wetzsteinförmige Krystalle (vgl. Fig. 1).

5,147 mg Subst.: 13,87 mg CO_2, 3,28 mg H_2O, 0,030 mg Asche. — 4,300 mg Subst.: 0,392 ccm N (25°, 724 mm). — 5,205 mg Subst.: 4,240 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{40}O_8N_4$ (552,4)

Ber.	C 73,87	H 7,30	N 10,14	$(OCH_3)_2$ 11,23
Gef.	„ 73,94	„ 7,17	„ 9,95	„ 10,76

Spektrum in (Chloroform–) Äther.

I. 625,3; II. etwa 613 sehr schwach; III. etwa 598 schwach. IV. 569,7; V. 530,2; VI. 497,3; E.-Abs. etwa 439.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

In Chloroform:

I. 623,1; II. etwa 610 sehr schwach; III. etwa 596 schwach; IV. 567,6; V. 533,8; VI. 499,2; E.-Abs. etwa 440.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Eisensalz des Ätheresters II.

0,2 g analysenreiner Ätherester werden in 4 ccm Eisessig heiß gelöst, mit 4 ccm Eisessig, der mit Eisenpulver und Kochsalz etwa 5 Minuten lang gekocht worden war, versetzt und kurz aufgekocht. Es erfolgt alsbald Krystallisation, die man am anderen Tage absaugt. Zur Analyse wurde aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 242° bei raschem Erhitzen. Prismen.

4,424, 5,765, 4,890 mg Subst.: 10,095, 12,950, 11,095 mg CO_2, 2,350, 2,945, 2,510 mg H_2O, 0,534, 0,675, 0,602 mg Fe_2O_3. — 3,590 mg Subst.: 0,262 ccm N (17°, 725 mm). — 4,255 mg Subst.: 0,988 mg AgCl. — 4,533 mg Subst.: 3,115 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{38}O_8N_4ClFe$ (641,6)

Ber.	C 63,59	H 5,97	N 8,73	Cl 5,53	Fe 8,70	$(OCH_3)_2$ 9,67
Gef.	„ 62,85	„ 5,94	„ 8,20	„ 5,74	„ 8,44	„ 9,08
„	„ 61,26	„ 5,70	—	—	„ 8,19	—
„	„ 61,88	„ 5,74	—	—	„ 8,61	—

Hämochromogenspektrum:

I. 549,5; II. 519,0; E.-Abs. etwa 440.

Intensität: I, II.

Digitized by Google

Komplexe Kupfereinführung in den Ätherester II.

0,2 g analysenreiner Ätherester werden in 4 ccm Eisessig heiß gelöst, mit etwa 0,2 g in 4 ccm heißem Eisessig gelöstem Kupferacetat versetzt und kurz aufgekocht. Nach einiger Zeit krystallisiert das Kupfersalz aus und wird alsbald abfiltriert. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt 192°. Schiefe Wetzsteine.

5,207, 4,630 mg Subst.: 12,470, 11,080 mg CO_2, 2,800, 2,340 mg H_2O, 0,630, 0,580 mg CuO. — 3,176 mg Subst.: 0,250 ccm N (16°, 719 mm). — 4,247, 4,335 mg Subst.: 1,430, 1,59 mg AgJ (korr.). — 18,6 mg Subst. (nach Schöpf): 1,52 ccm Natronlauge vom $\log f = 0{,}28680-2$.

$C_{33}H_{35}O_3N_4Cu(OC.CH_3)$ (641,9).

Ber.	C 65,43	H 5,97	N 8,73	Cu 9,90	(OCH_3) 4,83	($OC.CH_3$) 6,70
Gef.	„ 65,31	„ 6,02	„ 8,80	„ 9,67	„ 4,44	„ 6,81
	„ 65,27	„ 5,65	„ —	„ 10,01	„ 4,84.	

Spektrum in Chloroform:

I. 564,9; II. 526,5; E.-Abs. etwa 428.

Intensität: I, II.

Freies Oxymethylpyrroporphyrin.

0,2 g Ätherester II werden mit 4 ccm Eisessig–Bromwasserstoff eingeschmolzen und durch häufiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gebracht. Nach 48 Stunden gießt man die Lösung unter Umrühren langsam in 800 ccm 10-proc. Salzsäure, filtriert, wenn nötig, nach 3 Stunden und treibt das Porphyrin in Äther. Mit 0,5-proc. Salzsäure zieht man das Porphyrin aus[1]) und treibt in frischen Äther. Dieser wird mit H_2O gewaschen, filtriert und eingeengt. Das Porphyrin krystallisiert in zu Büscheln angeordneten Nadeln aus. Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Schmilzt bis 290° nicht. Der Körper ist hygroskopisch und kann aus Pyridin–Äther umkrystallisiert werden. Salzsäurezahl 0,5.

5,246 mg Subst.: 13,955 mg CO_2, 3,300 mg H_2O. — 3,345 mg Subst.: 0,304 ccm N (19°, 728 mm).

---

[1]) Im Äther bleibt eine geringe Menge eines Porphyrins zurück, dessen Spektrum gegenüber dem des Oxymethylpyrroporphyrins um etwa 2 mμ nach Rot verschoben ist.

Digitized by Google

$C_{32}H_{36}O_3N_4$	Ber.	C 73,24	H 6,92	N 10,69
	Gef.	„ 72,55	„ 7,04	„ 10,17.

Spektroskopisch ist der Körper mit dem Ätherester II identisch.

Bromhydrat des Brommethylpyrroporphyrins.

0,2 g analysenreiner Ätherester II werden mit 4 ccm Eisessig–Bromwasserstoff eingeschmolzen und durch häufiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gebracht. Nach 48 Stunden wird die Lösung in die 30fache Menge absoluten Äthers eingegossen und der ausgeflockte Bromkörper unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Man wäscht mit absolutem Äther. Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Der Körper ist stark hygroskopisch und feuchtigkeitsempfindlich.

8,570, 7,060 mg Subst.: 6,65, 5,48 mg AgBr.

$C_{31}H_{37}O_2N_4Br_3$	Ber. Br 32,01	Gef. Br 33,02, 33,03.

Trimethylester des 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-methylmalonsäureporphins (III).

Aus 0,2 g Ätherester II wird, wie oben angegeben, der Bromkörper[1]) hergestellt und dieser in 90 ccm trocknem Aceton gelöst. Zu dieser Lösung gibt man den aus 0,5 g Kalium und 2 g Malonsäurediäthylester bereiteten Kaliummalonester.[2]) Hierauf schüttelt man 3 Stunden auf der Maschine. Nach dem Stehen über Nacht säuert man mit 5-proc. Salzsäure schwach an, verdünnt mit Wasser und treibt mit Hilfe von Ammoniak das gesamte Porphyrin in 1,5 Liter Äther. Die ätherische Lösung zieht man zweimal mit 500 ccm 2-proc. Salzsäure aus und treibt das Porphyrin in 1 Liter frischen Äther (über das im Äther verbliebene

[1]) Zur präparativen Darstellung kann man direkt die eisenhaltige Lösung des rohen Oxymethylpyrroporphyrins in Eisessig–Bromwasserstoff verwenden (vgl. S. 183).

[2]) 0,5 g Kaliumstaub werden mit 30 ccm absolutem Äther überschichtet und dazu 2 g Malonester in 20 ccm absolutem Äther unter Eiskühlung rasch zugetropft. Nach 1—2 Stunden wird der Äther unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt.

Digitized by Google

Porphyrin vgl. unten). Man wäscht mit Wasser, filtriert und verdampft den Äther. Der Rückstand wird mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur ver- und umgeestert. Die methylalkoholische Salzsäure wird in Chloroform gegossen, hierzu Eiswasser gegeben und mit fester Soda alkalisch gemacht. Nach dem Durchschütteln wird zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, das Chloroform durch mehrmaliges Filtrieren getrocknet, eingeengt und mit der etwa 5fachen Menge Methylalkohol versetzt. Der Trimethylester krystallisiert alsbald aus. Ausbeute etwa 70 mg. Zur Analyse wurde einmal aus Pyridin und zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 235°. Langgestreckte Wetzsteine (vgl. Fig. 2).

Fig. 2.
Trimethylester des 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-7-propionsäure-6-methylmalonsäureporphins.
38fache Vergrößerung.

4,590, 5,530 mg Subst.: 11,790, 14,195 mg CO_2, 2,640, 3,390 mg H_2O. — 3,420 mg Subst.: 0,274 ccm N (19°, 717 mm). — 2,455 mg Subst.: 2,555 mg AgJ (korr.).

$C_{38}H_{44}O_6N_4$ (652,4)

Ber.	C 69,90	H 6,80	N 8,59	$(OCH_3)_3$ 14,26
Gef.	„ 70,05, 70,00	„ 6,44, 6,86	„ 8,84	„ 13,75.

Spektrum in (Chloroform-)Äther:

I. 624,2; II. etwa 612 sehr schwach; III. etwa 597 schwach; IV. 569,0; V. 528,4; VI. 496,7. E.-Abs. etwa 438.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

In Chloroform:

I. 621,9; II. etwa 609 sehr schwach; III. etwa 595 schwach; IV. 566,3; V. 533,4; VI. 499,1. E.-Abs. etwa 440.

Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Der Rest-Äther wurde noch einigemal mit 2-proc. Salzsäure gewaschen, dann einmal mit 500 ccm 5-proc. Salzsäure ausgezogen. Das in die 5-proc. Salzsäure gegangene Porphyrin wurde in frischen Äther getrieben, dieser mit

Digitized by Google

Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure wie oben verestert und der Ester aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert erhalten. Zur Analyse wurde der aus mehreren Ansätzen erhaltene Ester einmal aus Pyridin und zweimal aus Pyridin–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 205°. Blättchen.

4,895 mg Subst.: 12,290 mg CO_2, 2,915 mg H_2O. — 2,800 mg Subst.: 3,430 mg AgJ (korr.).

Gef. C 68,46 H 6,66 OCH_3 16,20.

Spektroskopisch war das Porphyrin mit dem Ätherester II identisch.

Eisensalz des Trimethylesters III.

0,05 g Trimethylester werden in 1 ccm Eisessig heiß gelöst und dazu 1 ccm Eisessig gegeben, der mit Eisenpulver und etwas Kochsalz etwa 5 Minuten gekocht worden war. Nach kurzem Aufkochen tritt Farbumschlag ein. Über Nacht erfolgt Krystallisation des Hämins. Aus Eisessig umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Schmelzp. 224°. Abgeschnittene Wetzsteine.

4,908 mg Subst.: 11,025 mg CO_2, 2,510 mg H_2O, 0,532 mg Fe_2O_3. — 3,275 mg Subst.: 0,223 ccm N (19°, 719 mm). — 4,210 mg Subst.: 0,788 mg AgCl. — 3,795 mg Subst.: 3,460 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{42}O_6N_4ClFe$ (741,7)

Ber.	C 61,48	H 5,71	N 7,56	Cl 4,78	Fe 7,53	$(OCH_3)_3$ 12,55
Gef.	„ 61,41	„ 5,72	„ 7,53	„ 4,64	„ 7,58	„ 12,05.

Hämochromogenspektrum:

I. 548,7; II. 519,0. E.-Abs. etwa 442.

Intensität: I, II.

Abbau des Trimethylesters III zu Mesoporphyrin.

10 mg Trimethylester werden in 12 ccm 1-proc. Salzsäure suspendiert und im Bombenrohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Das in Lösung gegangene Porphyrin wird in Äther getrieben, mit 1-proc. Salzsäure ausgeschüttelt und hieraus in frischen Äther gebracht. Nach dem Waschen mit Wasser

Digitized by Google

wird der Äther eingedampft und der Rückstand mit methylalkoholischer Salzsäure wie oben verestert. Nach 2maligem Umkrystallisieren zeigte der in langen Nadeln krystallisierende Ester (vgl. Fig. 3) einen Schmelzp. 212° und gab mit Mesoporphyrinester aus Hämin und mit synthetischem Material keine Depression. Spektroskopisch ergab sich beim Übereinanderprojizieren ebenfalls vollkommene Identität. Zur Analyse wurde bei 60° im Vakuum getrocknet.

Fig. 3.
Mesoporphyrindimethylester aus Pyrroporphyrin.
38fache Vergrößerung.

4,080 mg Subst.: 10,805 mg CO_2, 2,595 mg H_2O, 0,020 mg Asche.

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ (594,3)	Ber.	C 72,69	H 7,12
	Gef.	„ 72,58	„ 7,15.

Der Ester wurde mit konz. Salzsäure über Nacht verseift, das freie Mesoporphyrin in wenig Äther getrieben und mit wenig 2,5-proc. Salzsäure ausgezogen. Nach kurzem Stehen krystallisierte das Mesoporphyrinchlorhydrat aus. Herr Professor H. Steinmetz verglich es krystallographisch mit solchem aus Hämin und kam zu folgendem Befund:

„Sehr kleine, parallel auslöschende Prismen, beiderseitig in Spitzen auslaufend. Parallel der Prismenachse die Schwingungsrichtung der kleineren Lichtgeschwindigkeit. Beide Präparate sind vollkommen identisch!“

Komplexe Kupfereinführung in den Ätherester des Dioxymethyldeuteroporphyrins.

0,2 g analysenreiner Ätherester werden in 4 ccm Eisessig heiß gelöst, mit etwa 0,2 g in 4 ccm heißem Eisessig gelöstem Kupferacetat versetzt und kurz aufgekocht. Nach einiger Zeit krystallisiert das Kupfersalz aus und wird alsbald abfiltriert. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet, Schmelz-

Digitized by Google

punkt 220° (unscharf, beginnt bei etwa 180° zu sintern). Zu Haufen angeordnete Nadeln.

4,796 mg Subst.: 10,800 mg CO_2, 2,345 mg H_2O, 0,500 mg CuO. — 3,290 mg Subst.: 0,220 ccm N (17°, 707 mm). — 3,875 mg Subst.: 2,300 mg AgJ (korr.). — 12,5 mg Subst. (nach Schöpf): 1,42 ccm Natronlauge vom log $f = 0{,}28680 - 2$.

$C_{34}H_{34}O_6N_4Cu(OC.CH_3)_2$ (743,9)

Ber.	C 61,30	H 5,42	N 7,53	Cu 8,55	$(OCH_3)_2$ 8,34	$(OC.CH_3)_2$ 11,57
Gef.	„ 61,42	„ 5,47	„ 7,30	„ 8,33	„ 7,84	„ 9,46.

Spektrum in Chloroform:

I. 564,9; II. 526,6; E.-Abs. etwa 428.

Intensität: I, II.

Bei einem anderen Versuch wurde bei gleicher Behandlung ein Körper erhalten, der in Nadeln krystallisierte, sehr unscharf bei 200° (Sintern bei etwa 170°) schmolz und nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum folgende Analysenwerte ergab:

5,295 mg Subst.: 11,825 mg CO_2, 2,560 mg H_2O, 0,590 mg CuO. — 3,430 mg Subst.: 0,240 ccm N (19°, 707 mm). — 5,516 mg Subst.: 5,02 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{37}O_6N_4Cu(OC.CH_3)$ (715,9)

Ber.	C 62,02	H 5,63	N 7,83	Cu 8,88	$(OCH_3)_3$ 13,00
Gef.	„ 60,91	„ 5,41	„ 7,61	„ 8,90	„ 12,03.

Spektroskopisch war der Körper mit dem zuerst beschriebenen identisch.

(Abgeschlossen am 11. April 1931.)

Digitized by Google

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

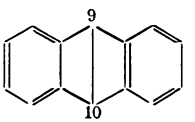
von *Otto Diels* und *Kurt Alder*.

VIII. Mitteilung[1]):
(Dien-Synthesen des Anthracens.[2]) Anthracen-Formel.)

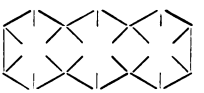
(Mitbearbeitet von Siegfried Beckmann.)

(Eingelaufen am 9. März 1931.)

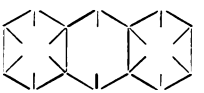
Die erste von Graebe und Liebermann[3]) aufgestellte Anthracenformel (I) vermag zahlreiche Umsetzungen dieses Kohlenwasserstoffes nicht zu deuten, und auch spätere Formeln von Bamberger[4]) (II), Obermüller[5]) (III) und von Lagerlöf[6]) (IV) können nicht befriedigen.



I

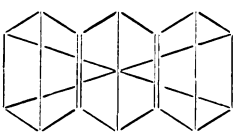


II



III

IV



[1]) Frühere Mitteilungen: I A. 460, 98 (1928); II B. 62, 554 (1929); III A. 470, 62 (1929); IV B. 62, 2081 (1929); V B. 62, 2087 (1929); VI B. 62, 2337 (1929); VII A. 478, 137 (1930).

[2]) Über die Anlagerung von α,β-ungesättigten Carbonsäuren an polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei kondensierten Ringsystemen berichtet bereits eine Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie (englische Patentschrift 303 389 vom 1. Juli 1927, vgl. auch C. 1928 II 2286). Die vorliegende Untersuchung bringt den Beweis dafür, daß auch die dort beschriebenen Addukte von Acrylsäure, Zimtsäure usw. an Anthracen Spezialfälle des von uns später entdeckten und inzwischen in zahlreichen Fällen streng begründeten Prinzips der „Dien-Synthese" vorstellen.

[3]) B. 1, 50 (1868); A. Spt. 7, 313 (1870); B. 6, 63 (1873).

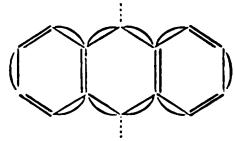
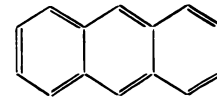
[4]) A. 257, 52 (1890), [5]) J. pr. [2] 75, 1 (1907).

[6]) J. pr. [2] 96, 35 (1917).

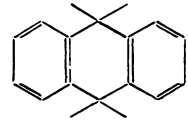
Digitized by Google

Insbesondere muß man die immer wieder beobachtete *besondere* Reaktionsfähigkeit der *meso-Kohlenstoffatome 9 und 10* als schwerwiegendes Argument gegen die genannten Strukturformeln auffassen.

Anders steht es dagegen mit den von Thiele[1]) (V) und von Armstrong[2]) und Hinsberg[3]) (VI) entwickelten Symbolen:

V  VI 

Sie vermögen die Bevorzugung der 9,10-Stellung bei Reaktionen des Anthracens ohne Schwierigkeit dadurch zu erklären, daß bei der Anlagerung zweier Addenden an diese Stellung Derivate des 9,10-Dihydroanthracens (VII) entstehen, das mit seinen beiden, durch zwei Methylengruppen verbundenen Benzolkernen eine besonders stabile Kombination von doppelten Bindungen vorstellt.

VII 

Auch K. H. Meyer[4]) hat die orthochinoide Formel (VI) bei seinen Untersuchungen über Anthranol mit Erfolg benutzt, und Scholl[5]) hat festgestellt, daß Bildungsweisen und Eigenschaften verschiedener Reduktionsprodukte des Flavanthrens sich nur mit einer orthochinoiden Struktur vereinigen lassen. Ebenso steht die von Schlenk[6]) gefundene Tatsache, daß Anthracen mit Leichtigkeit Natrium addiert, mit dieser Formel in bestem Einklang. Endlich hat sich v. Auwers auf Grund eingehender spektrochemischer Untersuchungen eindeutig für eine orthochinoide Formel ausgesprochen.

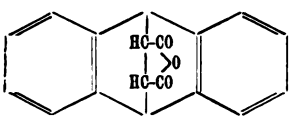
---

[1]) A. 306, 141 (1899). [2]) P. Ch. S. 1890, 101.
[3]) A. 319, 284 (1902).
[4]) A. 339, 37 (1911); 396, 133, 152 (1913).
[5]) B. 41, 2311 (1908). [6]) B. 47, 479 (1914).

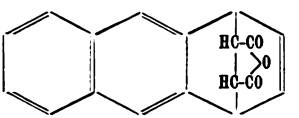
Digitized by Google

Die von uns entdeckte „*Dien-Synthese*“ hat sich bei uns und anderen Forschern an einer sehr großen Zahl von Beispielen bewährt. Sie mußte — besonders auch wegen der Einfachheit ihrer Ausführung — ein neues, hochzuveranschlagendes Kriterium für die Brauchbarkeit des Armstrong-Hinsbergschen Anthracensymbols bilden. Denn da das letztere — abgesehen von dem Benzolsystem des einen Seitenringes — *noch zwei Paar conjugierter Doppelbindungen enthält*, so mußte das Anthracen, falls es diese Struktur besitzt, mit Leichtigkeit Maleinsäureanhydrid und andere ungesättigte Systeme ähnlicher Art addieren. *Dies ist nun in der Tat der Fall. Unter den üblichen Bedingungen der „Dien-Synthese“ verbindet sich Anthracen glatt mit 1 Molekül Crotonsäure, Maleinsäure-, Dibrommaleinsäure- und Citrakonsäureanhydrid, sowie mit den Estern der Acetylen-dicarbonsäure zu vollkommen stabilen Addukten.* Diese stellen keineswegs „Molekülverbindungen“, sondern fest gefügte Anhydride oder Ester von Anthracen-carbonsäuren vor, die sich zu cis-Säuren aufspalten bzw. verseifen und in trans-Säuren umlagern lassen.

Nach unseren Erfahrungen könnten für diese Addukte — es sei das Beispiel des *Maleinsäureanhydrids* gewählt — zunächst folgende beiden Formeln (VIII bzw. IX) in Betracht gezogen werden:



VIII



IX

Allein Formel IX ist schon deswegen unwahrscheinlich, weil sie ein ungesättigtes System vorstellt. Die aus Anthracen und den erwähnten Anhydriden gewonnenen Addukte erweisen sich aber in jeder Beziehung als *vollkommen gesätligt.*

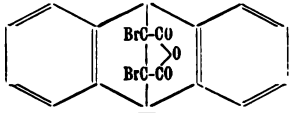
Formel VIII dagegen bringt dieses Verhalten in vollkommener Weise zum Ausdruck. *Sie enthält einen gesättigten zentralen Ring mit „endo“-Brücke, der von zwei echten Benzolkernen* eingefaßt ist.

Auch die Erfahrungen bei der *Oxydation* der Addukte

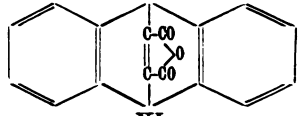
Digitized by Google

können der aufgestellten Formel VIII als wesentliche Stütze dienen. Um den oxydativen Abbau unter *möglichst milden Bedingungen stufenweise* durchzuführen, wurde ein Verfahren angewendet, das für die Konstitutionsermittelung der Addukte von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien von O. Diels und K. Alder[1]) ausgearbeitet worden ist.

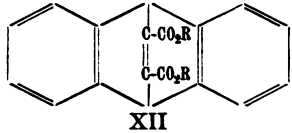
Nach diesem Prinzip wurde Dibrom-maleinsäure-anhydrid an Anthracen angelagert und das sich hierbei bildende Addukt (X) durch Behandlung



X



XI



XII

mit katalytisch erregtem Wasserstoff in Eisessig-Lösung unter Elimination der beiden Bromatome in eine ungesättigte Verbindung (XI) übergeführt, die — nach den früheren Erfahrungen — die Doppelbindung zwischen den beiden α-ständigen C-Atomen enthält, also als *9,10-Endo-(acetylen-dicarbonsäure-anhydrid)-anthracen* anzusprechen ist.

Dieselbe Verbindung erhält man weit einfacher auf folgendem Wege: *Anthracen lagert in der Wärme in wenigen Augenblicken glatt und quantitativ Acetylen-dicarbonsäureester*[2]) zu den entsprechenden „Endo"-Verbindungen (XII) an. Durch Verseifung entsteht daraus eine „Endo"-acetylen-dicarbonsäure die sich beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid verwandelt. Wie zu erwarten, ist dieses *mit XI identisch.*

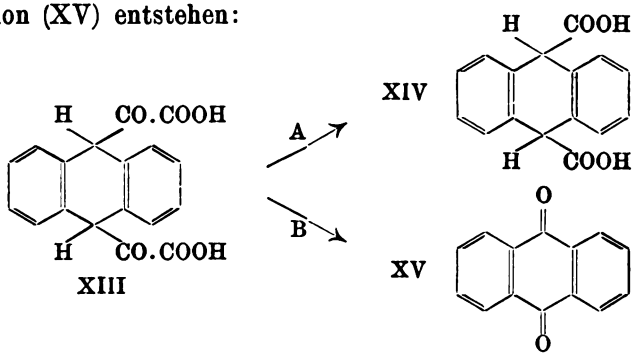
---

[1]) A. 478, 140 (1930).

[2]) Das systematische Studium der Verwendung von Acetylendicarbonsäureestern für „Dien"-Synthesen und der dadurch zugänglichen Stoffe ist weit vorgeschritten, und es wird demnächst im Zusammenhang darüber berichtet.

Digitized by Google

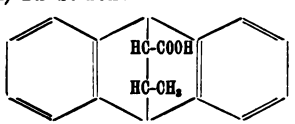
Bei der Oxydation entsteht daraus *selbst unter den mildesten* Bedingungen in reichlicher Menge *Anthrachinon.* Dies Ergebnis ist nicht bloß verständlich, sondern vorauszusehen; denn die bei der Oxydation des eben erwähnten Anhydrids — etwa mit Ozon — zu erwartende Diketosäure (XIII) wird offenbar durch Oxydationsmittel außerordentlich leicht angegriffen. Dabei könnte entweder — nach Schema A — die bereits von Schlenk und Mitarbeitern[1]) auf anderem Wege dargestellte Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure (XIV) oder — nach Schema B — Anthrachinon (XV) entstehen:



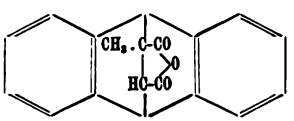
Daß es ausschließlich zur Bildung von Anthrachinon kommt, entspricht bei der Neigung der Anthracenderivate, bei Oxydationsprozessen dieses außerordentlich beständige Chinon zu bilden, den allgemeinen Erfahrungen.

Der stufenweise Abbau des Anthracen-maleinsäureanhydrid-Additionsproduktes über die Anthracen-9,10-(acetylen-dicarbonsäure) zum Anthrachinon ist ein weiterer einwandfreier Beweis gegen Strukturformel IX des Addukts.

Als wahres „Dien", als welches Anthracen nach unseren Beobachtungen erscheint, vermag es auch z. B. mit Crotonsäure, sowie mit Citrakonsäure-anhydrid die entsprechenden, stabilen Addukte (XVI und XVII) zu bilden:



XVI

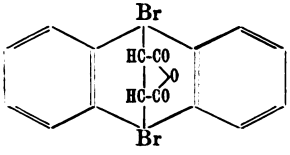


XVII

[1]) B. 47, 473 (1914); A. 463, 134 (1928).

Digitized by Google

und ebenso reagiert das *intensiv gelbgefärbte* 9,10-Dibrom-anthracen mit Maleinsäure-anhydrid leicht, wobei die gelbe Färbung verschwindet und sich ein *reinweißes* Addukt (XVIII) bildet:

XVIII 

Mit dem Verlust der chromophoren chinoiden Bindungen verschwindet also auch die Farbe. —

Unsere Beobachtungen führen zu folgenden Schlüssen: Anthracen ist ein typisches „Dien". Als solches addiert es glatt α,β-ungesättigte Monocarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydride, sowie Acetylen-dicarbonsäureester. Die Addenden besetzen dabei die 9,10-Stellung des Kohlenwasserstoffs unter Bildung der entsprechenden „Endo"-verbindungen. Über die Bindungsverhältnisse des Anthracens gestatten diese Tatsachen die wichtige Aussage: Die Äthylenlücken sind auf das Gerüst der 14 C-Atome derart verteilt, daß ein Paar konjugierter Doppelbindungen vorhanden ist, das — wenn auch ein wenig abgeschwächt — grundsätzlich die gleichen Reaktionsmerkmale aufweist, wie konjugierte Doppelbindungen in aliphatischen oder alicyclischen Systemen. Die Enden dieses Paares liegen in 9,10-Stellung: Das von Armstrong und Hinsberg vorgeschlagene Symbol bringt diese Erkenntnis vorzüglich zum Ausdruck.

Der *Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuche.

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen (VIII).[1])

12 g Anthracen und 8 g Maleinsäureanhydrid werden in einem langhalsigen Kölbchen im Paraffinbad erhitzt, bis

[1]) Dieses Addukt ist gleichfalls in der oben angeführten Patentanmeldung beschrieben.

Digitized by Google

die Reaktion eintritt, die von der Wandung des Gefäßes schnell nach der Mitte zu fortschreitet. Das Erhitzen wird 15—20 Minuten lang fortgesetzt, wobei aber die Badtemperatur nicht über 260° steigen soll. Darauf läßt man erkalten und behandelt die feingepulverte Reaktionsmasse mit Äther, um überschüssiges Maleinsäureanhydrid zu entfernen.

Zur Analyse wurde das Addukt aus Malonester umkrystallisiert. Derbe, farblose Krystalle, die, im Quarzschmelzpunktapparat rasch erhitzt, bei 262—263° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist sehr von der Art des Erhitzens abhängig.

4,935, 4,512 mg Subst.: 14,145, 12,945 mg CO_2, 2,01, 1,82 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_3$	Ber. C 78,3	H 4,4	
	Gef. „ 78,2, 78,3	„ 4,6, 4,5.	

Das Additionsprodukt ist mäßig löslich in Aceton, siedendem Eisessig und heißem Malonester, kaum löslich in siedendem Toluol und Xylol. In Wasser, Methanol, Äther und Chloroform ist es völlig unlöslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig entsteht daraus Anthrachinon.

Beim Kochen mit verdünntem Alkali geht es als Salz in Lösung, und beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt die zugehörige (cis)-Säure aus. Sie bildet farblose Krystalle, die, rasch erhitzt, bei 251—253° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Überführung in ihren *Dimethyl-ester* wird in eine Suspension des Anhydrids in überschüssigem Methanol bis zur Sättigung vorsichtig gasförmige Salzsäure eingeleitet. Wird dann nach 12 stündigem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß die Lösung eingeengt, so scheiden sich farblose Krystalle ab, die zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurden und bei 150—151° schmelzen.

4,509, 5,134 mg Subst.: 13,405, 14,006 mg CO_2, 2,44, 2,58 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_4$	Ber. C 74,5	H 5,6	
	Gef. „ 74,5, 74,4	„ 5,6, 5,6.	

Zur Gewinnung der *trans-Säure* werden nach der Methode von Hückel und Goth[1]) 5 g cis-Ester mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 100 ccm Alkohol 20 Minuten lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Der intermediär sich bildende Ester der trans-Säure wird durch das überschüssige Alkali verseift, und es entsteht das

[1]) B. 58, 447 (1925).

Digitized by Google

Natriumsalz der trans-Säure. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt die trans-Säure in farblosen Krystallen aus. Sie ist löslich in Äther, Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester.

Zur Analyse wurde sie aus Methanol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 241—242° unter Zersetzung.

3,712, 3,661 mg Subst.: 9,990, 9,830 mg CO_2, 1,60, 1,56 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$	Ber.	C 73,5	H 4,8
	Gef.	„ 73,4, 73,3	„ 4,8, 4,8.

Zur Überführung in ihren *Dimethyl-ester* löst man die trans-Säure in Methanol und verfährt wie bei der Darstellung des cis-Esters angegeben. Nach Beendigung der Reaktion scheidet sich dann der Dimethylester der trans-Säure in farblosen Krystallen ab.

Denselben Ester erhält man, wenn man den Dimethyl-ester der cis-Säure nach Hückel und Goth[1]) umlagert:

5 g Dimethyl-ester der cis-Säure werden in Methanol gelöst und mit einer Spur (etwa 0,05 g) Natrium eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete trans-Ester aus. — Er ist löslich in Chloroform und Alkohol und schmilzt bei 106—107°. Zur Analyse wurde er aus Methanol umkrystallisiert.

5,090, 5,000 mg Subst.: 13,945, 13,790 mg CO_2, 2,57, 2,54 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_4$	Ber.	C 74,5	H 5,6
	Gef.	„ 74,7, 74,5	„ 5,7, 5,6.

Anlagerung von Dibrom-maleinsäure-anhydrid an Anthracen (X).

20 g Dibrom-maleinsäure-anhydrid und 12 g Anthracen werden im Paraffinbad erhitzt, bis Reaktion eintritt und die Masse zusammensintert (150—180°). Das gebildete Addukt wird aus Chloroform oder Essigester umkrystallisiert und schmilzt bei 246—247°. — Es ist löslich in Chloroform, Eisessig, Xylol, Malonester, unlöslich in Wasser und Methanol. — Zur Analyse wurde es aus Chloroform umkrystallisiert.

5,00, 4,932 mg Subst.: 9,115, 9,030 mg CO_2, 1,01, 1,05 mg H_2O. — 3,185, 3,318 mg Subst.: 1,52, 2,08 mg Br.

$C_{18}H_{10}O_3Br_2$	Ber.	C 49,8	H 2,3	Br 36,6
	Gef.	„ 49,7, 49,9	„ 2,3, 2,4	„ 36,2, 36,4.

Katalytische Reduktion des bromhaltigen Adduktes zur Verbindung XI.

10 g des bromhaltigen Anhydrids (X) werden in Eisessig suspendiert und mit 0,5 g Platinmohr-Katalysator[2])

[1]) Ber. 58, 447 (1925).

[2]) Der Katalysator wurde dargestellt durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure mit Formalin.

Digitized by Google

in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bis keine Absorption mehr stattfindet. Dabei beträgt die Wasserstoffaufnahme etwa 10 Proc. mehr, als für 2 Atome Wasserstoff berechnet ist. Beim Einengen der Lösung im Vakuum krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Es ist mäßig löslich in kaltem Chloroform und warmem Eisessig, schwer löslich in hochsiedendem Ligroin, Toluol und Wasser.

Die zur Analyse verwendete Probe wurde, um etwa gebildete freie Säure ins Anhydrid zurückzuverwandeln, kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids hinterbleibende krystalline Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisiert. Wohlausgebildete, octaederähnliche Krystalle vom Schmelzp. 244 bis 246°.

4,510, 4,141 mg Subst.: 13,060, 11,970 mg CO_2, 1,50, 1,42 mg H_2O.

$C_{18}H_{10}O_3$	Ber.	C 78,8	H 3,7
	Gef.	„ 79,0, 78,8	„ 3,7, 3,8.

Das in wäßriger Soda aufgelöste entbromte Produkt entfärbt schon in der Kälte eine wäßrige Kaliumpermanganatlösung augenblicklich.

9,10-Endo-(acetylendicarbonsäure-dimethylester)-Anthracen (XII) *und sein Übergang in das Anhydrid* XI.

5 g Anthracen werden mit 5 ccm Acetylendicarbonsäuredimethylester vorsichtig bis zur beginnenden Reaktion erwärmt. Die Reaktion verläuft in kurzer Zeit unter lebhaftem Aufkochen, und beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung ist in warmem Methylalkohol, Acetonitril, Malonester verhältnismäßig leicht löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in derben Krystallen ab. Zur Analyse wurde sie einmal aus Acetonitril und einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 160—161°.

0,0992, 0,0797 g Subst.: 0,2717, 0,2192 g CO_2, 0,0466, 0,0366 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Ber.	C 75,0	H 5,0
	Gef.	„ 74,7, 75,0	„ 5,3, 5,1.

Zur Überführung in die freie Säure wird der Ester

Digitized by Google

mit mäßig starker wäßriger Natronlauge unter Zusatz von Methylalkohol solange gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Wird diese mit Salzsäure angesäuert, so scheiden sich zunächst weiße gelatinöse Massen ab, die aber nach einigen Augenblicken in ein weißes Krystallpulver übergehen. Die Säure bildet ganz kleine Prismen, sie wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Zur Überführung in ihr Anhydrid wird eine kleine Probe der Säure mit 1 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Zunächst entsteht eine klare Lösung, aber bereits nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Anhydrids, das beim Abkühlen in kompakten Krystallen ausfällt. Es wurde auf Ton abgepreßt. Schmelzp. 247°.

4,638, 4,655 mg Subst.: 13,430, 13,380 mg CO_2, 1,57, 1,53 mg H_2O.

$C_{18}H_{10}O_3$	Ber.	C 78,8	H 3,7
	Gef.	„ 79,0, 78,4	„ 3,8, 3,7.

Oxydation des entbromten Produktes (XI).

I. *Mit Kaliumpermanganat.* 1,3 g der bromfreien Additionsverbindung wird in Soda gelöst und bis zur intensiven Rotfärbung mit 5-proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Durch Kochen mit Alkohol wird dann das überschüssige Permanganat zerstört. Nach dem Absaugen und Trocknen lassen sich aus dem Braunsteinschlamm mit heißem Eisessig große Mengen *Anthrachinon* ausziehen. In der heißfiltrierten wäßrigen Lösung findet sich neben etwas Anthrachinon in geringer Menge ein gelbbraun gefärbter Stoff, der jedoch aus Materialmangel nicht identifiziert werden konnte.

II. *Mit Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.* 1,3 g 9,10-Endoacetylen-dicarbonsäureanhydrid-anthracen wird in reinem Chloroform gelöst und in die Lösung 4 Stunden lang Ozon eingeleitet. Die trübe Lösung wird bald vollkommen klar, dann färbt sie sich gelb und das Ozonid beginnt sich in farblosen Krystallen abzuscheiden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird der Rückstand auf dem schwach siedenden Wasserbade mit Wasser, dem etwas 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ist, behandelt. Der hinter-

Digitized by Google

bleibende Rückstand wird abfiltriert. Durch Extraktion mit warmem Eisessig erhält man daraus große Mengen Anthrachinon. Aus dem Filtrat läßt sich in geringer Menge ein brauner Körper unbestimmter Zusammensetzung isolieren.

III. *Mit Ozon und Wasser.* 1 g des ungesättigten Anhydrids wird wie oben in Chloroform gelöst und mit Ozon behandelt. Nach $1^1/_2$—2 Stunden beginnt die Krystallabscheidung. Nach weiteren 2—3 Stunden wird die Ozonisation unterbrochen und das Chloroform im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt. Er besteht auch in diesem Falle zum größten Teil aus Antrachinon.

Anlagerung von Crotonsäure an Anthracen (XVI).

4 g Anthracen und 3 g Crotonsäure werden im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 150—200° erhitzt. Beim Kochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge geht es fast rückstandslos als Salz in Lösung, und nach dem Abfiltrieren von neutralen Verunreinigungen scheidet sich aus der wäßrigen Lösung beim Erkalten das Natriumsalz der neuen Säure in farblosen Blättchen ab. Man saugt ab, löst das Salz in der ausreichenden Menge Wasser und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure aus. — Sie ist verhältnismäßig leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und wurde zur Analyse aus Xylol umkrystallisiert. Schmelzp. 191—193°.

4,800, 4,721 mg Subst.: 14,395, 14,140 mg CO_2, 2,66, 2,57 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$	Ber.	C 81,8	H 6,1
	Gef.	„ 81,8, 81,7	„ 6,2, 6,1.

Anlagerung von Citraconsäure-anhydrid an Anthracen (XVII).

1,8 g Anthracen und 1,3 g Citraconsäure-anhydrid werden zusammengeschmolzen. Die gelbe Schmelze erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse, die durch Kochen mit Toluol oder Xylol in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten fällt das Addukt in derben, farblosen Krystallen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 182° schmelzen. Zur Analyse wurde es wiederholt aus Toluol umkrystallisiert. Es ist löslich in Methanol, heißem Toluol und heißem Xylol, unlöslich in Wasser und Äther.

5,018 mg Subst.: 14,485 mg CO_2, 2,15 mg H_2O.

$C_{19}H_{14}O_3$	Ber.	C 78,6	H 4,9	Gef. C 78,7	H 4,8.

Digitized by Google

Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an 9,10-Dibrom-anthracen (XVIII).

17 g 9,10-Dibrom-anthracen und 5 g Maleinsäureanhydrid werden in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Luftkühlrohr auf einem Paraffinbade erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 200—210° tritt Reaktion ein; die gelbe Farbe des Dibrom-anthracens verschwindet, die Masse schmilzt zusammen und erstarrt wieder. Man erhitzt noch 10 bis 15 Minuten auf höchstens 215°, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, und läßt dann erkalten.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus viel siedendem Toluol erhält man farblose Prismen vom Schmelzp. 261 bis 262°. Zur Analyse wurde das Addukt nochmals aus viel siedendem Benzol umkrystallisiert, woraus es sich mit 1 Molekül Krystallbenzol ausscheidet.

4,739, 4,991 mg Subst.: 9,270, 9,760 mg CO_2, 1,23, 1,26 mg H_2O. — 3,205, 3,056 mg Subst.: 1,076, 1,019 mg Br.

$C_{18}H_{10}O_3Br_2 \cdot C_6H_6$

Ber.	C 53,3	H 2,7	Br 33,8
Gef.	„ 53,3, 53,3	„ 2,9, 2,8	„ 33,6, 33,4.

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

von *Otto Diels* und *Kurt Alder.*

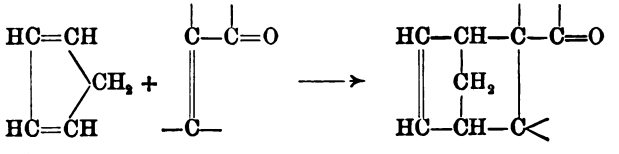
IX. Mitteilung:[1])

(Synthese des Camphenilons und des Santens.)

(Mitbearbeitet von Ernst Petersen.)

(Eingelaufen am 9. März 1931.)

Vor einiger Zeit haben wir[2]) bewiesen, daß *Cyclopentadien* ebenso glatt und in derselben Weise wie aliphatische und alicyclische „Diene" α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen nach dem Schema:



in 1,4-Stellung anzulagern vermag.

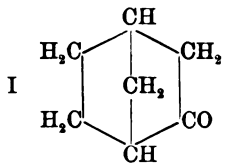
[1]) Zusammenstellung der früheren Arbeiten siehe die vorangehende Mitteilung.

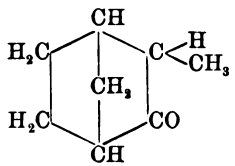
[2]) A. 478, 141 (1930).

Digitized by Google

Damit ist ein höchst einfaches Prinzip gegeben, um ausgehend vom Cyclopentadien die Synthese desjenigen bicyclischen Ringskelettes durchzuführen, das einer Klasse der wichtigsten, sich um den Campher gruppierender Naturstoffe zugrunde liegt.

Nachdem wir die neue Methode zunächst zu einer bequemen Darstellung des interessanten *Norcamphers* (I) benutzt haben[1]), berichten wir heute über weitere grundlegende Synthesen in der Camphanreihe.





Vor allem war es verlockend, auf der Basis der „Dien-Synthesen" eine *Totalsynthese des Camphers* selbst durchzuführen.

Der Verwirklichung dieser Absicht standen prinzipiell zwei Wege offen: Einmal konnte als Ausgangsmaterial nach dem oben wiedergegebenen Schema das in Frage kommende Homologe des Cyclopentadiens, das *1,1,2-Trimethyl-cyclopentadien*, in Betracht kommen. Ein solcher Kohlenwasserstoff ist indessen vorläufig nicht bekannt, und da die Erfahrungen in der Cyclopentadien-Chemie für die synthetische Gewinnung dieser Verbindung nicht die nötige Gewähr bieten, so wurde ein anderer Weg, nämlich die *Methylierung des Norcamphers*, beschritten.

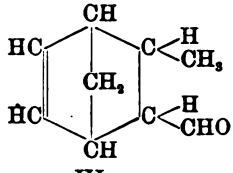
Nach der von Haller[2]) beim Campher angewandten Methode, nämlich durch Einwirkung von Natriumamid und Jodmethyl, läßt sich die Methylierung des Norcamphers in zwei Stufen bequem durchführen.

Dabei geht der Norcampher zunächst in einen Methylnorcampher (II) über, dessen Konstitution sich auf dem Wege der Vergleichssynthese sicher begründen läßt. In derselben Weise nämlich, wie sich — bei unseren früheren Versuchen — das Addukt *Acrolein-cyclopentadien* zum *Norcampher* abwandeln läßt, entsteht aus dem Addukt *Croton-*

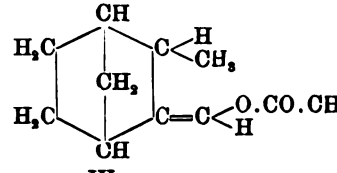
[1]) A. **470**, 63 (1929). [2]) C. r. **148**, 1643 (1909).

Digitized by Google

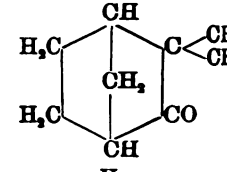
aldehyd-cyclopentadien (III), dem 6-Methyl-2,5-endo-methylen-Δ^3-tetrahydrobenzaldehyd[1]), über das Enolacetat (IV) ein cyclisches Keton (II), dem die Konstitution des *6-Methyl-norcamphers* zugesprochen werden muß. ***Beide Ketone, das durch partielle Methylierung von Norcampher und das aus dem Addukt III gewonnene, sind miteinander identisch.***



III



IV

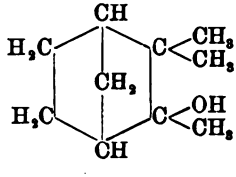


V

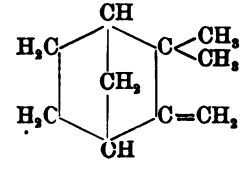
Wird die Methylierung des Norcamphers über den Monomethyl-norcampher erschöpfend weitergeführt, so treten 2 Methylgruppen ein, und es entsteht *6,6-Dimethyl-norcampher* (V), der identisch ist mit dem durch oxydativen Abbau des Camphens zu gewinnenden *Camphenilon*, dessen Konstitution eingehend bewiesen ist.

Vom *Camphenilon* führen bekanntlich wichtige synthetische Beziehungen zu den beiden Haupttypen der Camphanreihe: zum *Camphen* und zum *Campher*.

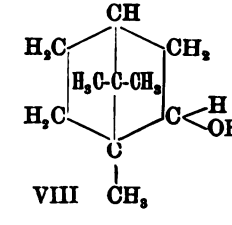
Durch Grignardierung des Camphenilons mit Methyl–Magnesiumjodid entsteht Methyl-camphenilol (VI), das durch Wasserabspaltung in Camphen[2]) (VII) übergeht.



VI



VII



VIII

Andererseits läßt sich Camphen durch „Umstellung" des Kohlenstoffgerüstes nach der Methode von Bertram und Walbaum[3]) über das Acetat des Isoborneols in Isoborneol (VIII) verwandeln, das durch Oxydation in Campher[4]) übergeht.

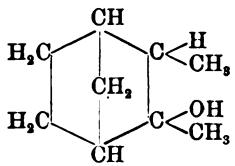
---

[1]) A. 470, 68 (1929).
[2]) A. 340, 58 u. 61 (1905).
[3]) J. pr. (2) 49, 1 (1894).
[4]) D. R. P. 203792.

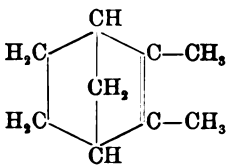
Digitized by Google

Diese Beziehungen lassen erkennen, daß mit dem Aufbau des Camphenilons durch „Dien-Synthese" die Totalsynthesen des Camphens und des Camphers gegeben sind.

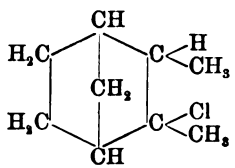
Auch für synthetische Versuche in der Reihe des *Santens* bildet *6-Methyl-norcampher* (II) ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial. Wird er nämlich der Grignardschen Reaktion unterworfen, so entsteht in glatter Reaktion der zu erwartende tertiäre Alkohol (IX):



IX



X



XI

Er sollte nach der Synthese identisch sein mit dem sogenannten *Santenhydrat* oder *β-Santenol*, das Aschan[1]) durch Addition von Chlorwasserstoff an Santen (X) und darauffolgende Verseifung des Hydrochlorids (XI) mit Kalkwasser gewonnen hat.

Dies ist indessen *nicht* der Fall. Das *β*-Santenol Aschans (Schmelzp. 101—102°) ist mit dem durch „Dien-Synthese" gewonnenen, fortan als *γ*-Santenol (Schmelzpunkt 63—65°) zu bezeichnenden Santenalkohol *nicht* identisch.

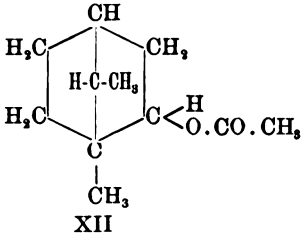
Unter der Voraussetzung, daß auch das *β*-Santenol Aschans die Struktur (IX) besitzt, die — wie aus der oben angegebenen Synthese hervorgeht — dem *γ*-Santenol zugesprochen werden muß, bleibt nur die Möglichkeit, die Verschiedenheit von *β*- und *γ*-Santenol durch *cis-trans-Isomerie* zu deuten, für die ja die Möglichkeit ohne weiteres gegeben ist. Diese Auffassung hat sich experimentell weitgehend bestätigen lassen. Wird nämlich aus dem durch Dien-Synthese aufgebauten *γ*-Santenol Wasser abgespalten, so fällt mit der Beseitigung der beiden Asymmetriezentren die strukturelle Voraussetzung der cis-trans-Isomerie weg, und

[1]) Öfverrigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingen 53, (1910—11) A. Nr. 8, S. 9.

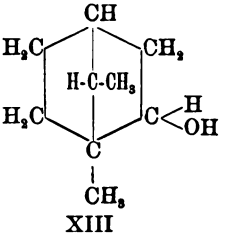
Digitized by Google

es entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, in dem sich Santen (X) leicht nachweisen läßt, genau wie auch das β-Santenol aus natürlichem Santen sehr leicht unter Wasserabspaltung wieder Santen zurückbildet. *Die Überführung von γ-Santenol in Santen bedeutet eine Totalsynthese des Kohlenwasserstoffs.*

Daß die Verschiedenheit von β- und γ-Santenol offenbar sterischer Art ist, läßt sich noch aus einer zweiten Beobachtung folgern: Santen geht nach der Bertram-Walbaumschen Methode bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure unter Umgruppierung des Kohlenstoffskeletts zunächst in das Acetat des α-Santenols (XII) und damit in α-Santenol (XIII) über:



XII



XIII

Es ist nun bemerkenswert, daß auch das durch „Dien-Synthese" gewonnene γ-Santenol unter den Bedingungen der Bertram-Walbaumschen Reaktion glatt in ein *α-Santenol* übergeht, das mit dem aus natürlichen *Santen* gewonnenen *α-Santenol* identisch ist.

Der *Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Ebenso sind wir der Firma *Schimmel & Co.*, Miltitz, für ihr freundliches Entgegenkommen bei der Lieferung von Präparaten zu Dank verpflichtet.

Versuche.

Methyl-norcampher und Camphenilon (II und V).

Zu der Lösung von 5 g Norcampher in trockenem Äther wird die berechnete Menge Natriumamid (1 Mol), die in einem angewärmten Mörser — zuletzt unter trockenem Äther — sehr fein gepulvert ist, hinzugefügt. Die Reaktion setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein. Zu

Digitized by Google

ihrer Beschleunigung und Vervollständigung wird die Masse einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich die Natriumverbindung des Norcamphers ab und bedeckt das noch unverbrauchte Amid. Um dieses mit der Lösung in innigere Berührung zu bringen, muß der Kolben öfter kräftig geschüttelt werden. Sobald der Geruch nach Ammoniak fast ganz verschwunden ist, nimmt man die Reaktionsmasse vom Wasserbade ab und läßt die berechnete Menge Jodmethyl vorsichtig hinzufließen. Die Umsetzung beginnt nach wenigen Augenblicken und verläuft sehr lebhaft. Nach ihrer Beendigung läßt man abkühlen und gießt die Masse in Eiswasser. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung wird dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Schließlich wird der Äther abgesaugt und der ölige Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion von 65—75° enthält den gebildeten Methyl-norcampher, der bei nochmaliger Destillation unter 15 mm bei 68—70° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch übergeht.

4,481, 4,911 mg Subst.: 12,580, 13,795 mg CO_2, 3,91, 4,21 mg H_2O.

$C_8H_{12}O$	Ber.	C 77,4	H 9,7
	Gef.	„ 76,6, 76,6	„ 9,8, 9,6.

Zur Darstellung des *Semicarbazons* wird etwas mehr als die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat — in wenig Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert — zu der alkoholischen Lösung des Ketons hinzugegeben. Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beginnt das Semicarbazon sich in Form gut ausgebildeter Krystalle abzuscheiden. Sein Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin bei 185°.

Zur Überführung in *Camphenilon* wird der nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene ölige Rückstand der gleichen Behandlung mit Natriumamid und Jodmethyl ein zweites Mal unterworfen. Nach dem Waschen, Destillieren und Rektifizieren erhält man das Camphenilon, das unter 14 mm bei 75° siedet.

Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon schmilzt bei 224°; die Mischprobe mit dem Semicarbazon eines aus Camphen dargestellten Camphenilonpräparats schmilzt ebenfalls bei 224°. Zur Analyse wurde das Semicarbazon wiederholt aus Acetonitril umkrystallisiert.

Digitized by Google

4,817 mg Subst.: 10,990 mg CO_2, 3,83 mg H_2O. — 2,475 mg Subst.: 0,462 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,5	H 8,7	N 21,5
	Gef.	„ 61,3	„ 8,7	„ 21,4

Methyl-norcampher
aus 3,6-Endomethylen-2-methyl-hexahydrobenzaldehyd.

20 g 3,6-Endomethylen-2-methyl-hexahydro-benzaldehyd[1]) werden mit 30 g Essigsäure-anhydrid und 4 g Natriumacetat 3 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, sofort ausgeäthert und mit Sodalösung gut gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird dann der Äther abdestilliert; dabei bleibt ein Öl zurück, das nach wiederholtem Destillieren im luftverdünnten Raum bei 18 mm größtenteils von 112—115° übergeht.

Man versetzt das so erhaltene *Enol-acetat* mit dem mehrfachen Gewicht gleicher Teile Benzol und Wasser und leitet mehrere Stunden lang einen lebhaften Ozonstrom hindurch. Die Reaktionsmasse wird dann ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdunsten des Äthers und Benzols hinterbleibende Rückstand nach Zusatz von Soda mit Wasserdampf destilliert. Der dabei ölig übergehende Methyl-norcampher wird mit Äther aufgenommen, der Äther wieder verjagt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine wäßrige Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat, die mit Natriumcarbonat neutralisiert ist. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das *Semicarbazon* des Methyl-norcamphers in derben Krystallen ab. — Die Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin einen Schmelzpunkt von 185°. — Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des aus Norcampher gewonnenen Methyl-norcamphers schmilzt ebenfalls bei 185°.

Zur Gewinnung des *freien Methyl-norcamphers* wird das Semicarbazon mit der gleichen Menge Oxalsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei der Methyl-norcampher als farbloses Öl übergeht. Das Destillat wird ausgeäthert

[1]) Diels und Alder, A. 470, 95 (1929).

Digitized by Google

und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht der Campher unter 15 mm Druck konstant bei 69° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch über.

Überführung von Methyl-norcampher in γ-Santenol (IX) *nach Grignard.*

Man läßt 2,5 g Methyl-norcampher — in 10 ccm Äther gelöst — aus einem Tropftrichter tropfenweise zu einer Grignardlösung aus 1,5 g Magnesium und 8,7 g Jodmethyl (3 Mol) hinzufließen; dabei wird die Grignardlösung dauernd geschüttelt und mit Eis gekühlt. Jeder Tropfen der Ketonlösung fällt einen weißen Niederschlag, der sich sofort wieder auflöst. Man läßt die Reaktionsmasse 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und hält sie darauf noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler im Sieden. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf Eis–Ammoniumchlorid-Gemisch gegossen, die Ätherschicht abdekantiert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen. Man trocknet die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat, filtriert und dunstet den Äther ab. Dabei hinterbleibt ein farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei 82—84° destilliert und in der Vorlage bald zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wird die Substanz von geringfügigen öligen Verunreinigungen befreit und schließlich im Vakuum sublimiert. — Der Schmelzpunkt der so gereinigten Verbindung liegt bei 63—65°. — Eine Mischprobe der Substanz mit β-Santenol, das aus natürlichem Santen bereitet wurde, ergab eine starke Depression (48—50°).

4,725, 4,987 mg Subst.: 13,360, 14,105 mg CO_2, 4,68, 4,90 mg H_2O. (I. 0,003 mg Rest).

$C_9H_{16}O$	Ber.	C 77,1	H 11,4
	Gef.	„ 77,2, 77,1	„ 11,1, 11,0.

Bildung von Santen (X) *durch Wasserabspaltung aus γ-Santenol* (IX).

Etwa 1 g γ-Santenol wird mit der fünffachen Menge Kaliumbisulfat innig gemischt und im Ölbad auf 180—190°

Digitized by Google

erhitzt. Dabei destillieren sofort mit dem Wasser wenige Tropfen eines nach Santen riechenden Öls über. Der Kohlenwasserstoff wurde daraus durch seine charakteristische Additionsverbindung mit *Phenylazid* nach den Angaben von Alder und Stein[1]) abgeschieden und durch Mischprobe identifiziert.

Umlagerung von γ-Santenol in α-Santenol (XIII).

1,5 g γ-Santenol werden in einem Gemisch von 3 g Eisessig und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Dann wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Äther verjagt und das Acetat im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 98—99° (17 mm).

Zur Verseifung wird der Ester mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 10 g Alkohol $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, das Santenol mit Wasserdampf übergetrieben und der ätherische Auszug des Destillates mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine feste, campherartige Masse, die nach wiederholter Reinigung durch Sublimation bei 85—86° schmilzt.[2])

4,851, 4,899 mg Subst.: 13,655, 13,770 mg CO_2, 4,95, 4,91 mg H_2O.

$C_9H_{16}O$	Ber.	C 77,1	H 11,4
	Gef.	„ 76,8, 76,7	„ 11,4, 11,2.

[1]) A. **485**, 211 (1930).

[2]) Der Schmelzpunkt des α-Santenols wird in der Literatur sehr verschieden angegeben: Semmler, B. **40**, 4467 (1907) 68—70°; Aschan, B. **40**, 4923 (1907) 97—98°; Schimmel & Co., Schimmel, B. Okt. 1910, S. 100, 84—86°; Komppa, A. **387**, 310 (1912) 78—79°, weil die genannten Autoren Gemische von isomeren Santenolen erhalten haben. Um den Schmelzpunkt des α-Santenols festzulegen, hat Komppa (B. **62**, 1751) das α-Santenol sorgfältig über den Phtalsäureester gereinigt; das so gewonnene α-Santenol schmilzt bei 86°. Das durch Dien-Synthese gewonnene bei 85—86°. Ein von uns aus Santen dargestelltes Vergleichspräparat zeigte einen Schmelzpunkt von 83°, und ein Gemisch der beiden Santenole ergab keine Depression.

Digitized by Google

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

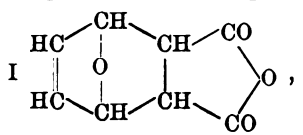
von *Otto Diels* und *Kurt Alder*.

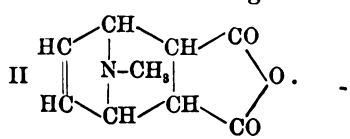
X. Mitteilung:
(„Dien-Synthesen" mit Pyrrol und seinen Homologen.)

(Mitbearbeitet von Dietrich Winter.)

(Eingelaufen am 9. März 1931.)

Nach seiner Strukturformel erscheint *Pyrrol* als „*Dien*". Es war daher zu erwarten, daß es sich für „Dien-Synthesen" ebenso gut eignen würde, wie wir das für zahllose andere Dien-Systeme cyclischer und nichtcyclischer Art gezeigt haben. Um so mehr, da sich auch das nach unseren Vorstellungen dem Pyrrol analog gebaute *Furan* tatsächlich wie ein echtes Dien verhält und dementsprechend z. B. Maleinsäureanhydrid glatt unter Bildung einer Verbindung von der streng bewiesenen Formel I anlagert.





Wir haben daher früher keine Bedenken getragen, dem aus N-Methyl-pyrrol und Maleinsäureanhydrid entstehenden Addukt[1]) Strukturformel II zuzulegen.

Aus den im folgenden mitgeteilten Beobachtungen geht indessen hervor, daß die Analogie zwischen Furan und Pyrrol nur in formaler Beziehung besteht und daß die von uns bei der Einwirkung von α,β-ungesättigten Säuren und Säure-anhydriden auf Pyrrol und Pyrrol-homologe gewonnenen Produkte *nicht nach dem obigen Schema konstituiert sind.*

Zu dieser Erkenntnis sind wir zunächst durch ein gründliches Studium des Verlaufs der „Dien-Synthese" beim Pyrrol selbst gelangt. Da sie in der üblichen Art ihrer Ausführung — unter Verwendung von Maleinsäure-anhydrid — der experimentellen Bearbeitung erhebliche Schwierig-

[1]) A. **470**, 73 (1929).

Digitized by Google

keiten bereitet, so haben wir uns einer wäßrigen Maleinsäure-Lösung bedient und sind dabei zu interessanten, leicht zu deutenden Ergebnissen gelangt. Zunächst beobachteten wir, daß Maleinsäure von Pyrrol — selbst bei 0° — in wäßriger Lösung rasch und in erheblichem Betrag in *Fumarsäure* umgelagert wird und waren anfangs der Meinung, daß eine weitere, sich dabei zwischen Pyrrol und Maleinsäure abspielende Reaktion mit dieser Umlagerung verkoppelt ist. Dies ist indessen — wie nachher gezeigt wird — nicht der Fall.

Versuche, aus dem nach der Abtrennung von der Fumarsäure erhaltenen Filtrat das Produkt der Reaktion zwischen Pyrrol und Maleinsäure zu isolieren, stießen auf Schwierigkeiten, da die Lösung außerordentlich leicht beim Konzentrieren beträchtliche Mengen von *Kohlensäure* abspaltet. Deshalb haben wir beim Pyrrol selbst zunächst auf die Isolierung von Addukten verzichtet und uns auf das eingehende Studium der *Zersetzungsprodukte* beschränkt.

Wird die Zersetzung der Lösung, die das erste Einwirkungsprodukt von wäßriger Maleinsäure auf Pyrrol enthält, durch gelindes Erwärmen herbeigeführt, so erhält man nach der Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak als Hauptprodukt der Umsetzung eine *stickstofffreie Diketodicarbonsäure*:

$$C_{10}H_{14}O_6 = C_8H_{12}\begin{cases}-COOH\\-COOH\\=O\\=O\end{cases}.$$

Sie geht bei der Reduktion nach Clemmensen in *Sebazinsäure* $HOOC.(CH_2)_8.COOH$ über, und da sie aus Pyrrol entsteht, so liegt die Vermutung nahe, daß ihre beiden Carbonylgruppen in 1,4-Stellung zueinander stehen. Dann muß die Säure identisch sein mit der bereits von Kehrer und Hofacker[1]) aus δ-Furfural-lävulinsäure dargestellten und ausführlich beschriebenen *Dilävulinsäure*.

Diese Erwartung hat sich bestätigt. Das Hauptprodukt bei der Einwirkung von wäßriger Malein-

[1]) A. **294**, 167 (1896).

Digitized by Google

säure auf Pyrrol ist die Dilävulinsäure oder Dekan-dion-4,7-disäure-1,10 (III). Nach den bisherigen Ergebnissen läßt sich also der Vorgang der Einwirkung von wäßriger Maleinsäure auf Pyrrol in folgendem Schema zusammenfassen:

$$\begin{array}{l} HC{=}CH \\ \quad | \quad >NH \\ HC{=}CH \end{array} + 2\begin{array}{l} HC.CO_2H \\ \| \\ HC.CO_2H \end{array} + 2H_2O = NH_3 + 2CO_2$$

$$+ \begin{array}{l} H_2C{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H \\ | \\ H_2C{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H \end{array} . \qquad \text{III}$$

Durchaus im Einklang mit diesem Befund steht die Tatsache, daß sich unter den Reaktionsprodukten in kleiner Menge stets die *Pyrroldipropionsäure* von Kehrer[1]) findet, die man sich sekundär aus der Bislävulinsäure unter der Wirkung des freiwerdenden Ammoniaks gebildet denken kann, *die jedoch wahrscheinlicher, wie wir weiter unten begründen werden, direkt aus dem Primärprodukt der Einwirkung von Maleinsäure auf Pyrrol entsteht.*

Um einen tieferen Einblick in das Wesen der bei der Einwirkung von wäßriger Maleinsäure auf Pyrrol sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen, die durch das oben wiedergegebene Reaktionsschema natürlich nicht erschöpfend, sondern nur in ihrem Anfangs- und Endzustand erfaßt sind, haben wir eine Reihe von *Pyrrol-homologen* der Reaktion unterworfen, in der Hoffnung, einfachere Verhältnisse anzutreffen und so den Reaktionsmechanismus in seine Einzelphasen übersichtlich zu zerlegen.

Dies ist uns beim Studium der Reaktion am Beispiel des *α-Methylpyrrols* vollkommen gelungen.

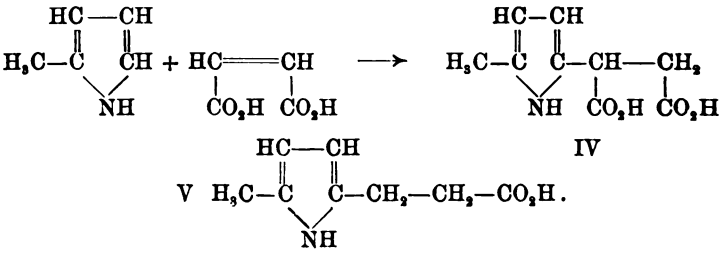
Bei der Einhaltung bestimmter Bedingungen läßt sich Maleinsäure in wäßriger Lösung nahezu quantitativ an α-Methyl-pyrrol anlagern, ohne daß sich dabei gleichzeitig ein nennenswerter Teil der angewandten Maleinsäure in Fumarsäure umlagert. Wir können daraus zunächst folgern, daß die bei der Addition von Maleinsäure an Pyrrol, wie es scheint, unvermeidliche teilweise Umlagerung der Maleinsäure nur eine Nebenreaktion ist, die keineswegs

[1]) a. a. O., S. 221.

Digitized by Google

notwendig mit dem Additionsvorgang der Komponenten verkoppelt ist.

Im Gegensatz zu den beim Pyrrol angetroffenen Verhältnissen läßt sich *beim α-Methyl-pyrrol das Additionsprodukt mit Maleinsäure isolieren.* Es enthält die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1, während Pyrrol, wie wir oben gezeigt haben, mit 2 Molekülen Maleinsäure in Umsetzung tritt. Das Addukt aus α-Methyl-pyrrol und Maleinsäure ist eine Dicarbonsäure. Die Maleinsäure ist — wie sich exakt zeigen läßt — unter Verschiebung des Wasserstoffs in α'-Stellung in das α-Methyl-pyrrol eingetreten. Das Reaktionsprodukt hat die Konstitution einer α-Methyl-pyrrol-α'-bernsteinsäure (IV)



IV

V

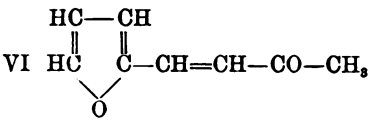
Die Konstitution des Adduktes (IV) läßt sich auf folgendem Wege außer Zweifel stellen: Seine wäßrige Lösung spaltet schon bei gelinder Wärme die dem Pyrrolkern benachbarte Carboxylgruppe als Kohlendioxyd ab und geht dabei über in die *α-Methyl-pyrrol-α'-propionsäure* (V), deren Konstitution wir auf dem Wege der Vergleichssynthese sichergestellt haben. Wie Kehrer[1]) gezeigt hat, entsteht bei der Spaltung von Furfural-aceton (VI) mit alkoholischer Salzsäure nach dem von Marckwald aufgefundenen Verfahren die *Acetonyl-lävulinsäure* (VII), die als 1,4-Diketon in Form ihres Esters[2]) bei der Behandlung mit wäßriger Am-

[1]) B. 32, 1177 (1899).

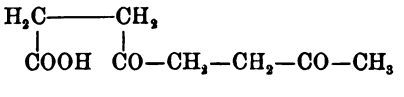
[2]) Im Gegensatz zu den Versuchen von Kehrer, der die *freie Säure* mit Ammoniumacetat kondensierte und die entstandene Pyrrolcarbonsäure wegen der schwierigen Aufarbeitung nicht rein erhalten hatte, gelingt die Pyrrolsynthese mit dem *Ester* außerordentlich glatt.

Digitized by Google

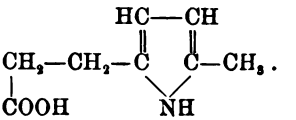
monium-acetatlösung in den Ester der α-Methyl-pyrrol-α'-propionsäure (VIII) übergeht. *Der auf diesem Wege erhaltene Ester ist mit dem aus α-Methyl-pyrrol und Maleinsäure gewonnenen identisch.*



VI

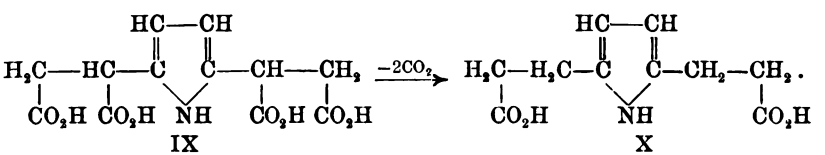


VII



VIII

Nachdem so die Reaktion des α-Methyl-pyrrols mit wäßriger Maleinsäure in ihren wichtigsten Phasen sicher erkannt worden ist, läßt sich ohne Zweifel auch die oben schematisch wiedergegebene Einwirkung von Maleinsäure auf Pyrrol selbst folgendermaßen deuten: In völliger Analogie zu den eben beschriebenen Vorgängen beim α-Methyl-pyrrol nimmt Pyrrol zunächst 2 Moleküle Maleinsäure auf unter Bildung einer Tetracarbonsäure (IX), die sekundär die beiden dem Pyrrolkern benachbarten Carboxylgruppen als Kohlendioxyd abspaltet unter Bildung der Pyrrol-α,α'-dipropionsäure (X), die dann schließlich durch Hydrolyse unter Abgabe von Ammoniak in das entsprechende 1,4-Diketon, die *Dekan-dion-4,7-disäure-1,10* (III) übergeht.

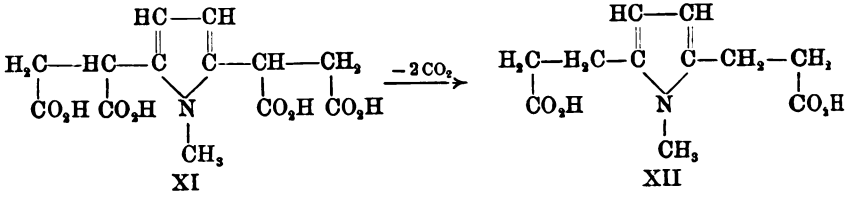


IX X

Nicht anders liegen die Verhältnisse beim *N-Methyl-pyrrol*. Es tritt wie Pyrrol mit wäßriger Maleinsäure so in Reaktion, daß es 2 Mol. der ungesättigten Säure in α,α'-Stellung aufnimmt. Die entstehende Tetracarbonsäure (XI) geht unter Kohlendioxydabspaltung glatt in die N-Me-

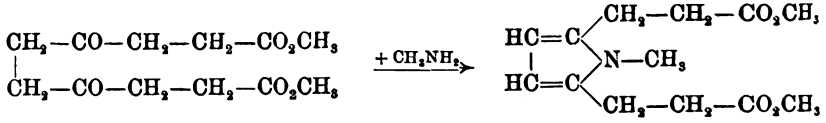
Digitized by Google

thyl-pyrrol-2,5-dipropionsäure (XII) über, während im Gegensatz zu dem entsprechenden Vorgange beim Pyrrol nur ein geringer Anteil dieser Verbindung der Hydrolyse unter Ammoniakabspaltung anheimfällt, so daß die zu erwartende Dilävulinsäure (III) nur in untergeordneter Menge auftritt.



XI XII

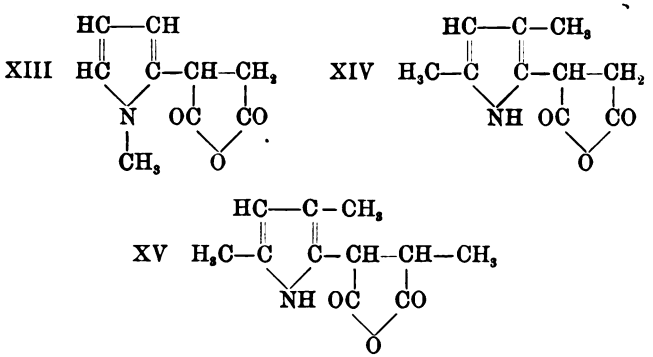
Die Konstitution der N-Methyl-pyrrol-2,5-dipropionsäure folgt daraus, daß ihr Ester identisch ist mit dem aus Dilävulinsäureester und Methylaminacetat hergestellten Produkt:



Die beim Arbeiten mit *freier* wäßriger Maleinsäure gewonnenen Erkenntnisse, sowie eine Reihe von Erfahrungen, die in anderem Zusammenhange mitgeteilt werden sollen, lassen kaum einen Zweifel daran, daß auch die Addukte α,β-ungesättigter Dicarbonsäure-*anhydride* an Pyrrol und Pyrrolhomologe, die beim Zusammengeben der Komponenten glatt entstehen, analog zu formulieren sind. Das bereits früher beschriebene Addukt von Maleinsäureanhydrid an N-Methyl-pyrrol ist demnach als N-Methyl-pyrrol-α-bernsteinsäure-anhydrid (XIII) aufzufassen, und zwei neue Verbindungen aus 2,4-Dimethyl-pyrrol und Maleinsäure- bzw. Citraconsäure-anhydrid sind als 2,4-Dimethyl-pyrrol-5-bernsteinsäure-anhydrid (XIV) bzw. 2,4-Dimethyl-pyrrol-5-methyl-bernsteinsäure-anhydrid (XV) zu formulieren.

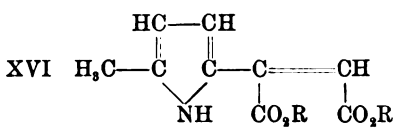
Die besprochenen Fälle lassen an der Allgemeingültigkeit der von uns aufgefundenen Reaktionen der Pyrrole mit α,β-ungesättigten Dicarbonsäuren keinen Zweifel. Sie erscheinen uns auch *in biologischer Hinsicht bemerkenswert*

Digitized by Google



wegen der Leichtigkeit, mit der die Pyrrole durch gewisse organische Säuren bereits in wäßriger Lösung bei niedrigen Temperaturen durch Einführung carboxylhaltiger Seitenketten substituiert werden. Ihre präparative Bedeutung wird noch erhöht durch unsere Beobachtung, *daß auch α,β-ungesättigte Verbindungen mit dreifacher Bindung mit Pyrrolabkömmlingen glatt reagieren.*

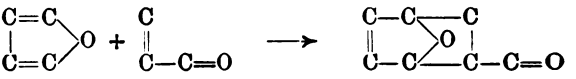
So addiert z. B. α-Methyl-pyrrol in verdünnter Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute 1 Molekül Acetylen-dicarbonsäureester. In Analogie zu dem oben bewiesenen Reaktionsverlauf zwischen Pyrrolen und α,β-ungesättigten *Olefin*dicarbonsäuren schreiben wir dem neuen Addukt — vorbehaltlich der Ergebnisse einer in Angriff genommenen Konstitutionsermittlung — die Struktur (XVI) eines Pyrroldicarbonsäureesters mit *ungesättigter* Seitenkette zu:



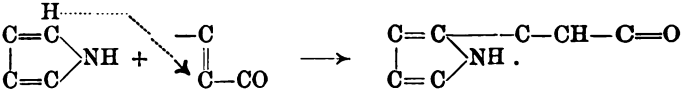
Zusammenfassend können wir die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung folgendermaßen aussprechen:

Bei der „Dien-Synthese" der Pyrrole mit α,β-ungesättigten Dicarbonsäuren entstehen Produkte, *die anders konstituiert sind als die entsprechenden Addukte cyclischer Dien-Kohlenwasserstoffe oder des Furans und seiner Homologen.* Während z. B. das letztere in bekannter Weise nach dem Schema:

Digitized by Google



den ungesättigten Addenden in 1,4-Stellung aufnimmt, findet bei den Pyrrolen ein Additionsprozeß *unter gleichzeitiger Verschiebung von Wasserstoff* statt:



Ob freilich dieser von uns nachgewiesene Additionsverlauf *in erster Phase* nicht doch dem Gesetz der 1,4-Addition folgt und erst in zweiter Linie zu einer Stabilisierung in Form der von uns isolierten Produkte führt, darüber kann auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch nicht entschieden werden. Die Beantwortung dieser für die Kenntnis des Wesens der Dien-Reaktionen fundamentalen Frage, ob das in der Pyrrolreihe nachgewiesene *Additionsprinzip unter Verschiebung von Wasserstoff auf das Prinzip der 1,4-Addition* zurückzuführen ist, wird von uns auf breitester experimenteller Basis angestrebt. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir das Studium der Dien-Synthese auf weitere Pyrrolabkömmlinge, sowie auf die wichtigsten heterocyclischen Verbindungstypen ausgedehnt. Wir sind dabei zu außerordentlich wertvollen und interessanten Ergebnissen gelangt, über die wir alsbald berichten werden.

Der *Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

Versuche.

Maleinsäure und Pyrrol.

A. *Dekan-dion-4,7-disäure-1,10(Di-lävulinsäure)* (III).

Zu einer — in der Wärme gewonnenen und dann wieder abgekühlten — Auflösung von 208 g Maleinsäureanhydrid in 500 ccm Wasser werden bei Zimmertemperatur 40 ccm Pyrrol hinzugegeben. Man schüttelt die Mischung auf der Maschine, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen (etwa $^3/_4$ Stunden). Die Reaktionsflüssigkeit, die sich dabei

Digitized by Google

schwach erwärmt, erstarrt allmählich zu einem Brei farbloser Krystalle. Nach 1—2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der aus Fumarsäure bestehende Niederschlag abgesaugt und durch hydraulisches Abpressen von den letzten Resten Flüssigkeit befreit. Die Menge an Fumarsäure beträgt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 75 g. — Das Filtrat von der Fumarsäure wird nach Zugabe von Siedesteinchen so lange vorsichtig auf etwa 60° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, wozu etwa 3 Stunden gehören. Nach etwa eintägigem Stehen filtriert man dann die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie mehrfach aus verdünntem Methylalkohol um. Man erhält so 20 g einer in weißen Blättchen krystallisierenden Substanz, die bei 152° zu sintern beginnt und bei 158° schmilzt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze und gibt die Fichtenspanreaktion.

4,456, 4,380 mg Subst.: 8,525, 8,350 mg CO_2, 2,50, 2,50 mg H_2O.
$C_{10}H_{14}O_6$ Ber. C 52,2 H 6,1 Gef. C 52,2, 52,0 H 6,3, 6,4.

0,2377, 0,2660 g Subst. verbrauchten 20,25, 23,65 ccm $^n/_{10}$-KOH.
Basizität: 1,96, 2,04.

Zur Überführung in den *Dimethyl-ester* wurde die Säure in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff in üblicher Weise verestert. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Alkohols krystallisiert beim Abkühlen der Ester aus, der — aus Methylalkohol umkrystallisiert — bei 98—99° schmilzt (Kehrer und Hofacker: 98°). Die Darstellung des *Bis-phenylhydrazons* gelingt leicht nach den Angaben von Kehrer und Hofacker.[1]) Das Hydrazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren bei 112°.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dekan-dion-4,7-disäure-1,10. Bildung einer Säure $C_{10}H_{11}O_6N$ und von Bernsteinsäure.

Werden 3,5 g Di-lävulinsäure mit 15 ccm verdünnter Salpetersäure vorsichtig so lange erwärmt, bis sich die Substanz unter Gelbfärbung gelöst hat, so setzt plötzlich unter massenhafter Entwicklung von Gasen eine heftige

[1]) A. 294, 172 (1896).

Digitized by Google

Reaktion ein, die man freiwillig zu Ende gehen läßt. Die rötlich gefärbte Lösung scheidet beim Abkühlen eine reichliche Menge von Krystallen ab (nach dem Abpressen auf Ton 1,5 g). — Zur Analyse wurde die Substanz aus kochendem Wasser umkrystallisiert und getrocknet. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 166—167°.

4,400, 4,940 mg Subst.: 8,020, 8,990 mg CO_2, 1,84, 2,08 mg H_2O. — 3,000, 3,258 mg Subst.: 0,158 (22,5°, 754 mm), 0,172 (26°, 754 mm) ccm N.

$C_{10}H_{11}O_6N$	Ber.	C 49,7	H 4,6	N 5,8
	Gef.	„ 49,7, 49,6	„ 4,7, 4,7	„ 6,0, 6,0.

Die Mutterlauge, die im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet wird, scheidet nach 2 Tagen eine feste körnige Masse ab, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton etwa 1 g beträgt und die aus Bernsteinsäure besteht. Zur Analyse wurde sie aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und schmilzt dann nach kurzem Sintern bei 179—180°.

4,732, 4,499 mg Subst.: 7,160, 6,830 mg CO_2, 2,13, 2,07 mg H_2O.

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,7 H 5,1 Gef. C 41,3, 41,4 H 5,0, 5,2.

Reduktion der Dekan-dion-4,7-disäure-1,10 zu Sebacinsäure.

1,5 g Säure und 20 g amalgamierter Zinkstaub werden in einem Rundkolben mit 50 ccm roher, konzentrierter Salzsäure übergossen und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei öfters etwas Salzsäure nachgegossen wird. Beim Erkalten scheiden sich dann feine, farblose Krystalle ab, die zur Analyse mehrere Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 132° (Sebacinsäure 133—134°).

4,577, 4,974 mg Subst.: 9,975, 10,835 mg CO_2, 3,57, 3,94 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. C 59,4 H 8,9 Gef. C 59,4, 59,4 H 8,7, 8,9.

B. *Pyrrol-2,5-di-propionsäure.*

In der ersten Krystallisation der Dekan-dion-4,7-disäure finden sich in geringer Menge dicke, tief gefärbte Krystalle, die sich durch Schütteln auf einem feinen Sieb abtrennen lassen. Sie wurden zur Analyse aus sehr wenig kochendem Wasser umkrystallisiert und sind fast schwarz,

Digitized by Google

im durchfallenden Licht dunkel-bordeauxrot. Sie schmelzen bei 163—164°, nachdem sie etwa 10° vorher zusammengesintert sind.

5,084, 4,768, 5,290 mg Subst.: 10,520, 9,700, 10,910 mg CO_2, 2,88, 2,65, 2,97 mg H_2O. — 3,058, 3,187 mg Subst.: 0,184 (26°, 760 mm), 0,188 (27°, 760 mm) ccm N.

$C_{10}H_{13}O_4N$	Ber.	C 56,9	H 6,1	N 6,6
	Gef.	„ 56,4, 55,5, 56,3	„ 6,3, 6,2, 6,3	„ 6,9, 6,7.

Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der bei etwa 166° schmelzenden Pyrrol-2,5-dipropionsäure, die von Kehrer[1]) aus Dekan-dion-4,7-disäure und Ammoniak erhalten wurde.

α-Methyl-pyrrol-α'-bernsteinsäure (IV).

3,6 g Maleinsäure-anhydrid werden in 20 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Die erhaltene Lösung wird nach dem Erkalten mit 1 g α-Methylpyrrol versetzt. Beim Umschütteln geht das Pyrrol allmählich in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und es beginnt die Abscheidung eines kaum gefärbten, feinkrystallinischen Niederschlages, der sich bei längerem Stehen langsam verfärbt. Unter allen Umständen ist — namentlich bei größeren Ansätzen — um einen glatten Reaktionsverlauf zu gewährleisten und um die Bildung von Fumarsäure zu verhindern, eine wesentliche Temperatursteigerung zu vermeiden. Zur Analyse wurde das in guter Ausbeute entstandene Rohprodukt abgesaugt, wiederholt aus Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 134°.

4,988, 4,475 mg Subst.: 10,50, 8,985 mg CO_2, 2,56, 2,25 mg H_2O. — 3,206, 3,140 mg Subst.: 0,207 (24°, 764 mm), 0,206 (25°, 764 mm) ccm N.

$C_9H_{11}O_4N$	Ber.	C 54,8	H 5,6	N 7,1
	Gef.	„ 55,0, 54,8	„ 5,7, 5,6	„ 7,5, 7,6.

Eine Auflösung der Säure in Sodalösung entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte augenblicklich.

Di-methyl-ester. Wird die sorgfältig getrocknete Säure mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung bis zur Beendigung der lebhaften

[1]) B. 35, 2009 (1902).

Digitized by Google

Stickstoffentwicklung versetzt, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers den Dimethyl-ester als farblosen krystallinen Rückstand. Zur Analyse wurde er aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Farblose, prachtvoll ausgebildete Nadeln, Schmelzp. 71°.

4,525, 4,702 mg Subst.: 9,715, 10,155 mg CO_2, 2,71, 2,78 mg H_2O. — 3,167, 3,092 mg Subst.: 0,173 (25°, 764 mm), 0,172 (25°, 764 mm) ccm N.

$C_{11}H_{15}O_4N$	Ber.	C 58,7	H 6,7	N 6,2
	Gef.	„ 58,6, 58,9	„ 6,7, 6,6	„ 6,3, 6,4.

α-Methylpyrrol-α'-propionsäure (V).

2 g α-Methylpyrrol-α'-bernsteinsäure werden mit 30 ccm Wasser 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird dann im Vakuum eingedunstet, wobei eine sirupöse Masse zurückbleibt, die beim Anreiben mit wenig Äther krystallinisch erstarrt. Durch Digerieren mit wenig Wasser lassen sich die Krystalle von einer sirupösen Verunreinigung befreien. Die abfiltrierte Masse wird dann mit Äther aufgenommen und von ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Beim Eindunsten der Ätherlösung erhält man die Säure in sich an der Luft rot färbenden Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 112—113°.

Zur Analyse wurde die Säure in ihren *Methylester* übergeführt. Man erhält ihn bei der Veresterung mit Diazomethan als krystallinische Masse, die aus Petroläther umkrystallisiert wurde und dann fast farblose, feine Büschel vom Schmelzp. 50—51° (nach kurzem Sintern) bildet.

4,797, 4,895 mg Subst.: 11,320, 11,580 mg CO_2, 3,34, 3,42 mg H_2O. — 3,012, 2,955 mg Subst.: 0,215 (22°, 761 mm), 0,214 (23°, 761 mm) ccm N.

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,6	H 7,8	N 8,4
	Gef.	„ 64,4, 64,5	„ 7,8, 7,8	„ 8,3, 8,4.

Darstellung des α-Methylpyrrol-α'-propionsäuremethylesters (V) *aus Fural-aceton.*

0,6 g Acetonyl-lävulinsäure[1]) wurde mit Diazomethan verestert. Der Ester, der eine dickflüssige, farblose, in

[1]) B. 32, 1176 (1899).

Digitized by Google

einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit vorstellt, wurde mit einem Überschuß von konzentrierter, schwach angesäuerter Ammonacetat-Lösung erhitzt. Dabei löst er sich zunächst auf, worauf nach kurzem Kochen eine Trübung auftritt. Der beim Abkühlen sich abscheidende α-Methylpyrrol-α'-propionsäuremethylester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 51°, und der Mischschmelzpunkt mit dem aus α-Methylpyrrol erhaltenen Produkt liegt bei 50°.

4,814, 4,889 mg Subst.: 11,380, 11,580 mg CO_2, 3,25, 3,38 mg H_2O. — 2,967, 2,791 mg Subst.: 0,219 (21,5°, 759 mm), 0,202 (21,5°, 759 mm) ccm N.

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,6	H 7,8	N 8,4
	Gef.	„ 64,5, 64,6	„ 7,6, 7,7	„ 8,5, 8,4.

Maleinsäure und N-Methyl-pyrrol.

A. *N-Methyl-pyrrol-2,5-dipropionsäure* (XII).

Zu einer Auflösung von 21 g Maleinsäure-anhydrid in 50 ccm heißem Wasser werden nach dem Abkühlen 5 g frisch destilliertes N-Methylpyrrol hinzugegeben. Das Gemisch, das sich in einer Stöpselflasche befindet, färbt sich dabei gelb, erwärmt sich schwach und scheidet beim Umschütteln nach wenigen Minuten weiße Krystalle ab, die allmählich die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Nach 1—2 tägigem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene Fumarsäure abfiltriert.

Beim Erwärmen des Filtrats am Rückflußkühler während mehrerer Stunden beobachtet man eine Entwicklung von Kohlendioxyd, und die Lösung scheidet nach längerem Stehen in der Kälte eine weiße Masse ab, die nach dem Absaugen zur Reinigung zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 197—198°. Eine Auflösung der Säure in Sodalösung entfärbt verdünnte Permanganatlösung sofort.

4,605, 4,503 mg Subst.: 9,875, 9,680 mg CO_2, 2,81, 2,70 mg H_2O. — 3,058, 3,110 mg Subst.: 0,167, 0,175 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{11}H_{15}O_4N$	Ber.	C 58,7	H 6,7	N 6,2
	Gef.	„ 58,5, 58,6	„ 6,8, 6,7	„ 6,2, 6,4.

Digitized by Google

0,0520 g Subst. verbrauchten 4,65 ccm $^n/_{10}$-KOH.
Basizität: 2,01.

Di-methyl-ester. a) Wird Pyrrol-di-propionsäure in üblicher Weise mit Diazomethan verestert, so erhält man eine Verbindung, die zur Analyse aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und dabei in farblosen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzp. 46—47° gewonnen wurde.

b) 1 g Di-lävulinsäure-dimethyl-ester wird mit einem Überschuß von einer schwach essigsauren konzentrierten Methylaminacetat-Lösung (bereitet aus 40-proc. wäßrigem Methylamin und Eisessig) einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Ester vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Kühlen der Lösung mit Eis krystallisiert der gebildete Pyrrolester aus, der, aus heißem Petroläther umgelöst, sich in schönen Krystallbüscheln vom Schmelzp. 46—47° abscheidet. Der Mischschmelzpunkt mit Ester a) gibt keine Depression.

B. *Dekan-dion-4,7-disäure-1,10* (III).

Das rotbraun gefärbte Filtrat von der N-Methyl-pyrrol-2,5-dipropionsäure wird im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Der hierin unlösliche Anteil wird abfiltriert und dreimal aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Krystallblättchen, die bei 156° schmelzen. Eine Mischprobe mit der aus Pyrrol gewonnenen Dekan-dion-4,7-disäure-1,10 ergab keine Depression.

2,4-Di-methyl-pyrrol-5-bernsteinsäure-anhydrid (XIV).

Man löst 5 g Maleinsäure-anhydrid unter Erwärmen in 50 g Benzol, kühlt schnell ab und gibt 4 g 2,4-Di-methyl-pyrrol hinzu. Die Lösung erwärmt sich, und beim Abkühlen scheidet sich eine erhebliche Menge schwach rotbraun gefärbter Krystalle ab (5 g nach dem Abpressen auf Ton). Schmelzp. 102—103°. Die Substanz wurde zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert.

4,680 mg Subst.: 10,690 mg CO_2, 2,50 mg H_2O. — 3,162 mg Subst.: 0,204 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber.	C 62,1	H 5,7	N 7,2
	Gef.	„ 62,3	„ 6,0	„ 7,3.

Titration. 0,1583 g Substanz wurden unter Erwärmen in 50 ccm $^n/_{10}$-KOH gelöst und unter Verwendung von Phenolphtalein mit 33,3 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitriert. Basizität: 2,04.

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-pyrrol-5-(β)-Methyl-bernsteinsäure-anhydrid (XV).

Zu einer Lösung von 3 g Citraconsäure-anhydrid in 10 g Benzol gibt man 3 g 2,4-Dimethyl-pyrrol hinzu und erhitzt zum Aufsieden. Beim Abkühlen scheidet sich das Addukt in kleinen, schwach gelb gefärbten Krystallblättchen aus, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt werden (1,8 g nach dem Abpressen auf Ton). Zur Analyse wurde die Substanz aus viel Methylalkohol umkrystallisiert und in farblosen Krystallen gewonnen, die bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 150° schwarz zu werden beginnen und bei 160° schmelzen. Allerdings hängt die Höhe des Schmelzpunktes wesentlich von der Art des Erhitzens ab.

4,462, 4,972 mg Subst.: 10,390, 11,580 mg CO_2, 2,59, 2,82 mg H_2O. — 3,075, 3,197 mg Subst.: 0,183, 0,188 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$	Ber.	C 63,7	H 6,3	N 6,8
	Gef.	„ 63,5, 63,5	„ 6,5, 6,3	„ 6,9, 6,8.

Anlagerung von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an α-Methyl-pyrrol (XVI).

Eine Auflösung von 1,4 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in 3 ccm Benzol wird tropfenweise mit einer Lösung von 0,9 g α-Methyl-pyrrol in 3 ccm Benzol versetzt. Nach Zusatz der ersten Tropfen färbt sich die Reaktionsmasse orange unter gleichzeitiger Erwärmung, die ein zeitweiliges Kühlen mit Eiswasser notwendig macht. Man läßt über Nacht stehen und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ohne Anwendung von Wärme ab. Der Rückstand erstarrt allmählich zu einer kompakten dunkelgelben Krystallmasse. Das Addukt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Zur Analyse wurde es aus wenig Methanol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte, schwere Krystalle. Schmelzp. 111°.

5,221, 4,736 mg Subst.: 11,295, 10,240 mg CO_2, 2,75, 2,54 mg H_2O. — 3,000, 3,130 mg Subst.: 0,171, 0,176 (22°, 757 mm) ccm N.

$C_{11}H_{13}O_4N$	Ber.	C 59,2	H 5,8	N 6,3
	Gef.	„ 59,0, 59,0	„ 5,9, 6,0	„ 6,6, 6,5.

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XXVIII. Zur Autoxydation der Aldehyde;

von *Heinrich Wieland* und *Derek Richter*.

Mit 7 Figuren im Text.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 24. Februar 1931.)

Das Problem der Autoxydation der Aldehyde ist, namentlich am Beispiel des Benzaldehyds, in den letzten Jahren von mehreren Seiten bearbeitet worden. Auch wir haben uns, auf frühere eigene Arbeiten zurückgreifend[1]), erneut mit der Frage beschäftigt.

In der zweiten der zitierten Abhandlungen sind einige rohe vorläufige Versuche angestellt, die Aufschluß darüber geben sollten, ob die Reaktion im Falle des Benzaldehyds durch Eisensalz beschleunigt werde oder nicht.

Als man 5 g Benzaldehyd teils ohne Zusatz, teils nach Zusatz von 0,5 ccm $^{m}/_{10}$-alkoholischer $FeCl_3$-Lösung unter Sauerstoff schüttelte, war nach 8 Stunden der Verbrauch in den eisenhaltigen Ansätzen nicht erheblich größer als in den eisenfreien. Auch fand man nicht um vieles mehr Benzoesäure, als man Benzaldehyd, vermischt mit der gleichen Menge Eisensalz wie zuvor, in einer Schale an der Luft stehen ließ gegenüber einem gleichartigen Ansatz ohne Eisen, bei dem aus einem Quarzgefäß destillierter Aldehyd in einer Quarzschale der Luft ausgesetzt wurde.

Als entscheidend wurden diese Versuche ausdrücklich nicht betrachtet. Vor 3 Jahren haben nun R. Kuhn und K. Meyer[2]) gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen die Autoxydation von Benzaldehyd durch Schwermetallsalze, insbesondere durch Eisen, katalytisch beschleunigt wird. Mit besonderer Sorgfalt gereinigte Präparate erfuhren, im

[1]) B. 45, 2611 (1912); Wieland u. Fischer, B. 59, 1177 (1926).
[2]) Naturw. 16, 1028 (1928).

Digitized by Google

heterogenen System Benzol–Wasser geprüft, keine meßbare Autoxydation. Fe^{III}-Salz beschleunigt erheblich, Fe^{II}-Salz ist von 15fach stärkerer Wirkung. Unter welchen Bedingungen dieses Verhältnis festgestellt wurde, ist aus der kurzen Notiz nicht zu entnehmen.

Wir haben uns mit den beiden Aldehyden, die schon früher Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Laboratorium gewesen sind, mit Benzaldehyd und Acetaldehyd beschäftigt. Zuerst interessierte die Frage, ob und in welcher Weise sich hier die Wirkung des Eisens den Reaktionsformen anschließt, die von Wieland und Franke ausführlich untersucht worden sind.

Die Beobachtung von Kuhn und Meyer, daß in Benzol gelöster Benzaldehyd, der mit besonderer Sorgfalt gereinigt ist, im Absorptionsgefäß keinen Sauerstoff aufnimmt, wurde bestätigt. Sowohl Präparate, die durch zweimaliges Ausfrieren aus tief gekühltem Äther gereinigt waren, wie auch solche, die man aus Quarzgefäßen destilliert hatte, verhielten sich passiv, und zwar nicht nur in Benzollösung mit wäßriger Phase, sondern auch in gesättigter Lösung in Leitfähigkeitswasser. Dagegen hat keines unserer Präparate im unverdünnten Zustand die Aufnahme von Sauerstoff verweigert. Hier mögen Spuren von Wasser oder auch Grenzflächenkräfte katalytisch wirksam sein. Auf jeden Fall geht es zu weit, die Autoxydation des Benzaldehyds generell als Schwermetallkatalyse zu betrachten.

Wir bringen zuerst Versuche, die dartun sollen, worauf die Überlegenheit des zweiwertigen Eisens gegenüber dem dreiwertigen als Katalysator beruht. Hierbei wurden gesättigte wäßrige Lösungen von Benzaldehyd geprüft. Es ließ sich zeigen, daß unter diesen Verhältnissen die Wirkung des zweiwertigen Metalls eine gleichartige ist, wie sie durch die früheren bereits erwähnten Arbeiten aus dem hiesigen Laboratorium an zahlreichen Beispielen gekennzeichnet wurde. Es handelt sich um eine kurzdauernde Induktionsphase vor Einstellung des stationären Zustandes, die wir als „Primärstoß“ bezeichnet haben. Nach kurzer Zeit setzt sich die Sauerstoffaufnahme mit verminderter,

Digitized by Google

bei ausreichender Aldehydkonzentration gleichförmiger Geschwindigkeit fort, wie dies aus dem Kurvenbild (Fig. 1) deutlich zu ersehen ist.

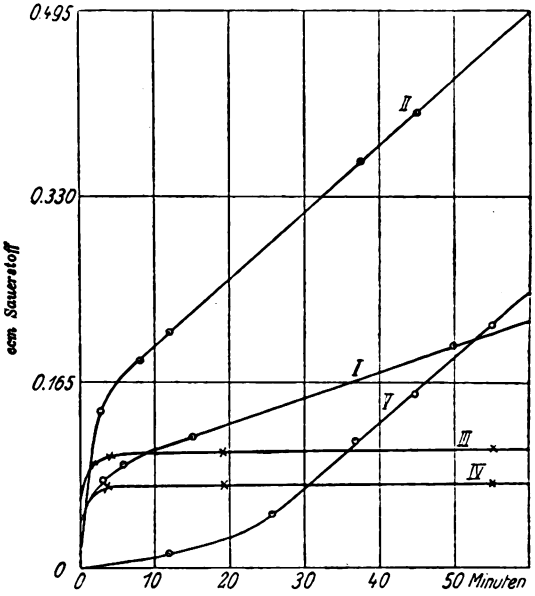


Fig. 1. Wäßrige Benzaldehyd-Lösung $^{m}/_{60}$ mit Ferro- und Ferri-Eisen. Gesamtvolumen 10 ccm. Zugefügte Eisenmenge in m-$FeCl_2$: I $3{,}3 \times 10^{-4}$. II $7{,}5 \times 10^{-4}$. III $1{,}7 \times 10^{-3}$. IV $3{,}4 \times 10^{-3}$. V $7{,}5 \times 10^{-4}$ m-Fe-(III)-chlorid. Temp. = 20,3°.

In allen früher untersuchten Fällen, in denen diese katalytische Phase auftrat — bei der Ameisensäure bleibt sie z. B. aus — konnte experimentell bewiesen werden, daß das Reaktionssystem Fe^{III} zu Fe^{II} zu reduzieren vermag. Damit erhielt die These, nach der nur Fe^{II}, nicht aber Fe^{III} die Autoxydation beschleunigt, ihre Bekräftigung.

Das Beispiel der Aldehyde schließt sich den früher untersuchten vollkommen an. Man kann leicht zeigen, daß in einer wäßrigen Benzaldehyd-Lösung Fe^{III} langsam in Fe^{II} übergeht. Dies ist bei den aliphatischen Aldehyden nicht der Fall und daraus erklärt sich die Feststellung, daß hier die Wirkung des Eisens sich auf die primäre Induktion

Digitized by Google

beschränkt, daß aber eine katalytische Reaktion praktisch nicht zustande kommt (vgl. später und Fig. 4).

Die Latenzperiode, die im Falle des Benzaldehyds stets beobachtet wird (V, Fig. 1) und die schon Kuhn und Meyer festgestellt haben, dürfte mit der langsamen Reduktion von Fe^{III} zusammenhängen.

Die Abhängigkeit des Aktivierungsgrades von der Konzentration an Aldehyd und an Eisen.

Bei den untersuchten Aldehyden der Fettreihe ist die Stärke der durch Fe^{II} hervorgebrachten Induktion bei niederer Aldehydkonzentration einigermaßen dieser Konzentration proportional.

Auf dem Schaubild (Fig. 2) sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

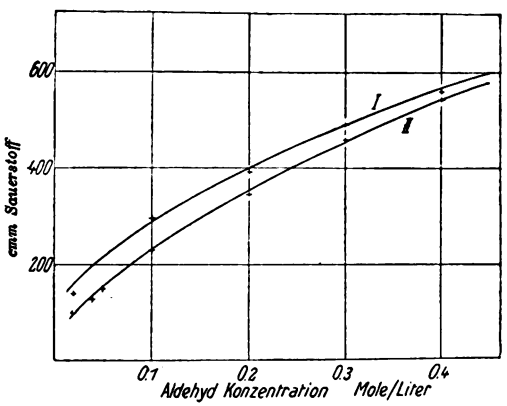


Fig. 2. Die induzierte Oxydation von Propionaldehyd (I), und Acetaldehyd (II) in Gegenwart von Ferro-Eisen. In 10 ccm $^1/_2$ ccm $^m/_{100}$-$FeCl_2$, $^1/_2$ ccm $^n/_5$-HCl. Temp. = 25°.

Man hat je 10 ccm reinster wäßriger Lösung von Acetaldehyd und Propionaldehyd in steigender Konzentration (Abszisse) in Barcroft-Warburg-Gefäßen unter Luft bei 25° geschüttelt, bis nach einigen (2—5) Minuten Stillstand der Gasaufnahme am Manometer zu erkennen war. Jede Lösung enthielt 0,28 mg Fe^{II}. Die Eisensalzlösung wurde nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes aus dem an

Digitized by Google

den Gefäßen seitlich angeschliffenen Behältern in die Aldehydlösung hineingekippt.

Die angewandte Eisenmenge verlangt 28 cmm Sauerstoff. Dieser Bedarf ist in allen Ansätzen erheblich überschritten, bei 0,2 Mol. Acetaldehyd um das 12 fache, bei 0,4 Mol. nahezu um das 20 fache. Ein Atom Eisen vermag demnach 5 Molekeln Sauerstoff zu „aktivieren". Nach Beendigung der Induktion ist in keiner Lösung mehr Fe^{II} nachzuweisen.

Sehr bemerkenswert äußert sich steigende Fe^{II}-Salz-Konzentration bei gleicher Konzentration der Aldehydlösung. In dieser Richtung wurde außer den beiden aliphatischen Aldehyden auch der Benzaldehyd untersucht, der in der vorausgehenden Versuchsreihe wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit beiseite gelassen worden war. Im Bereich niedriger Konzentrationen ist die Induktionswirkung von Fe^{II} mit einiger Annäherung der Eisenkonzentration proportional. Überschreitet man jedoch diesen Bereich, in dem die Erscheinungen jederzeit reproduzierbar sind, in geringem Maße, so werden die Resultate unsicher. Derselbe Ansatz zeigt bald maximale Induktion, bald sinkt die Sauerstoffaufnahme auf etwa $^1/_5$. Erhöht man dann die Eisenmenge um ein weniges über diese funktionell labile Grenzkonzentration hinaus, so verlaufen alle Versuche eindeutig im Sinne einer Hemmung in dem angegebenen Verhältnis von ungefähr 1:5. Diese Hemmung wird durch Fe^{II} selbst bewirkt; man findet es am Ende der Sauerstoffaufnahme zum Teil noch in der Lösung vor. Auch ist die Hemmung nicht zu beobachten, wenn man die zu ihrer Herbeiführung notwendige Menge Eisen-II-Salz in mehreren Anteilen, zeitlich getrennt hinzufügt. Dann wird jeweils erneute Induktion hervorgebracht, ein Zeichen, daß Fe^{III} an der Erscheinung nicht beteiligt ist. Bei der Grenzkonzentration ist das Verhältnis von Fe^{II} zu Aldehyd etwa 1 Atom Eisen auf 25 Mole, und zwar sowohl für Acetaldehyd wie für Benzaldehyd. Die nachstehende Fig. 3 enthält die Versuchsbelege.

Es sind wieder je 10 ccm Aldehydlösung verwendet. Die Acetaldehydlösung war 0,01 n-salzsauer, da in neutralem Medium bei den

Digitized by Google

angegebenen relativ niederen Eisenkonzentrationen die Sauerstoffaufnahme zu klein war.

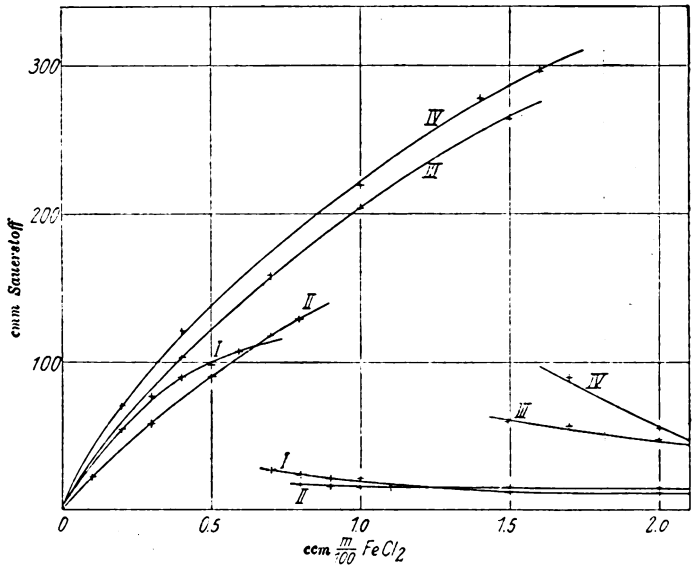


Fig. 3. Die induzierte Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Ferro-Eisen. I $^{m}/_{100}$-Benzaldehyd. II $^{m}/_{50}$-Acetaldehyd. III $^{m}/_{25}$-Acetaldehyd. IV $^{m}/_{50}$-Propionaldehyd. Gesamtvolumen 10 ccm, enthaltend $^{1}/_{2}$ ccm $^{n}/_{5}$-HCl. Temp. = 25°.

Die Hemmung ist, wie zu erwarten, von der Aldehydkonzentration abhängig, wird also durch das Verhältnis Eisen: Aldehyd in ziemlich proportionaler Beziehung bestimmt. Dies ist aus dem Schaubild zu entnehmen, unter dem die jeweilige Aldehydkonzentration vermerkt ist.

Fügt man zu einer durch zu hohe Fe^{II}-Konzentration gehemmten Lösung wieder Aldehyd, so wird die Hemmung aufgehoben.

Eine Lösung aus 0,2 ccm $^{m}/_{1}$-Propionaldehyd, 0,5 ccm $^{n}/_{5}$-HCl, 6,5 ccm Wasser und 2 ccm $^{n}/_{100}$-$FeCl_2$ hatte nach 28 Minuten nur 54 cmm O_2 aufgenommen. Nun fügte man weiter 0,2 ccm $^{m}/_{1}$-Propionaldehyd hierzu, was die Aufnahme von 384 cmm O_2 in 7 Minuten zur Folge hatte.

Der kinetische Verlauf dieser Vorgänge ist auf Fig. 4 wiedergegeben. Sie enthält am Beispiel des Acetaldehyds die von der Fe^{II}-Konzentration abhängige Induktion in den

Digitized by Google

ersten Minuten, die Indifferenz des dreiwertigen Eisens und endlich die Kurven der Grenzkonzentration von Fe^{II}.

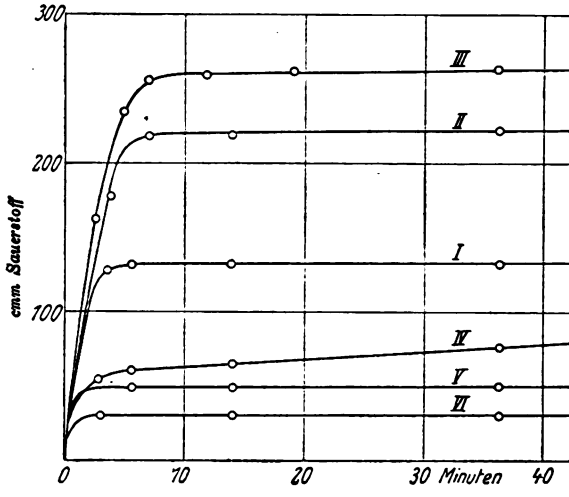


Fig. 4. Die Oxydation einer wäßrigen $^m/_{25}$-Acetaldehyd-Lösung in Gegenwart von Ferro-Eisen. Gesamtvolumen 10 ccm, enthaltend $^1/_2$ ccm $^n/_5$-HCl. Zugefügte Menge $^m/_{100}$-$FeCl_2$: I 0,5 ccm. II 1,0 ccm. III 1,5 ccm. IV 1,5 ccm. V 2 ccm. VI 3 ccm. Temp. = 25°.

Die beschleunigende Wirkung von Fe^{III} auf die Autoxydation des Benzaldehyds.

Während die aliphatischen Aldehyde in verdünnter wäßriger Lösung durch Fe^{III} keine meßbare Beschleunigung in der Sauerstoffaufnahme erfahren, setzt sich Benzaldehyd auch in seiner sehr verdünnten wäßrigen Lösung ziemlich rasch um. Die Autoxydationsgeschwindigkeit ist der Eisenkonzentration im Bereich geringer Mengen ziemlich genau proportional. Der Einfluß war unter den von uns angewandten Bedingungen noch meßbar bei 2×10^{-3} mol. Aldehyd- und 10^{-5} mol. Eisensalz-Konzentration, wenn also auf 1 Atom Eisen 500 Molekeln Benzaldehyd kommen. Das Schaubild (Fig. 5) gibt Auskunft über die Veränderung der Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs durch die gleiche ($^m/_{60}$-mol.) Aldehyd-Lösung bei zunehmenden Eisenmengen.

Digitized by Google

Die Krümmung der Kurven zeigt die gleichzeitige Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Aldehydkonzentration

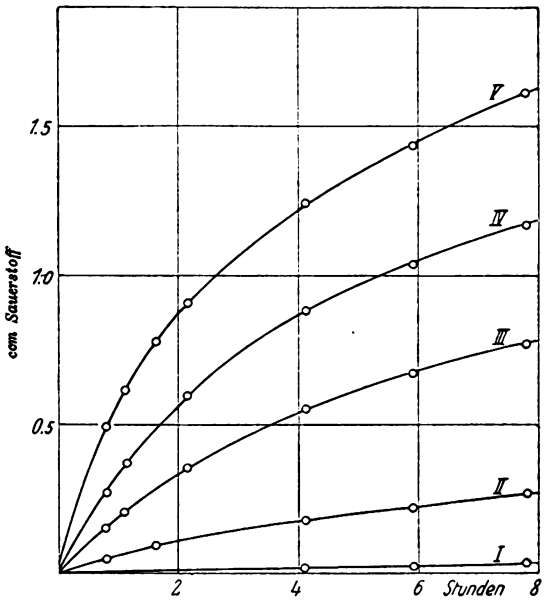


Fig. 5. Wäßrige $^{m}/_{60}$-Benzaldehyd-Lösung mit Fe-(III)-chlorid. $FeCl_3$-Konzentration: I $9{,}1 \times 10^{-6}$ m. II $9{,}1 \times 10^{-5}$ m. III $4{,}5 \times 10^{-4}$ m. IV $9{,}1 \times 10^{-4}$ m. V $1{,}8 \times 10^{-3}$ m. Gesamtvolumen 10 ccm. Temp. = 20,0°.

an. Der Gesamtbedarf an Sauerstoff berechnet sich zu 2,24 ccm.

Mit $^{m}/_{1000}$-$CuSO_4$- oder $MnSO_4$-Lösung war keine katalytische Wirkung festzustellen. Durch Licht wird die Eisenkatalyse des Benzaldehyds in wäßriger Lösung nicht beeinflußt, dagegen sehr erheblich die in benzolischer Lösung. Die Ursache dieser Verschiedenheit kann darauf beruhen, daß die wirksamen Strahlen vom Wasser absorbiert werden.

In Fig. 6 zeigen die Kurven I und II das Fehlen der Lichtwirkung am Benzaldehyd. Außerdem wird die Ver-

Digitized by Google

langsamung der Autoxydation in saurem Medium (III) und in neutraler, gepufferter Lösung (IV) wiedergegeben.

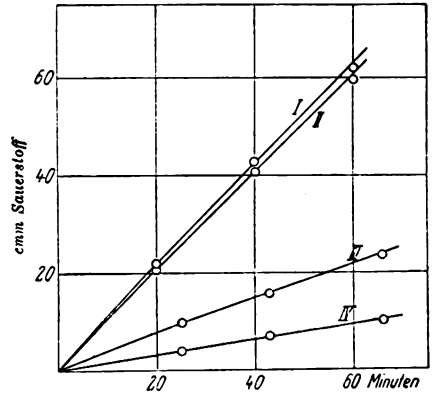


Fig. 6. Die Wirkung von Licht auf wäßrige Benzaldehyd-Lösung und die Abhängigkeit vom p_H. Temp. = 20°.

I	10 ccm $^m/_{50}$-Benzaldehyd,	0,1 ccm $^n/_{100}$-$FeCl_3$,	1 ccm H_2O	im Licht
II	10 ccm	„	0,1 ccm	„	1 ccm „	im Dunkel.
III	10 ccm	„	0,1 ccm	„	1 ccm „	$^n/_5$ HCl.
IV	10 ccm	„	0,1 ccm	„	1 ccm Borat-Puff. $p_H = 7$.

Oberflächenwirkung scheint keine Rolle zu spielen, da der Lösung hinzugefügtes Glaspulver keine Änderung des Reaktionsverlaufs veranlaßt. Dagegen geht von minimalen Mengen „antioxygener" Substanzen eine ungemein stark hemmende Wirkung aus. So wird die Autoxydation von $^m/_{50}$-Benzaldehydlösung in Gegenwart von $^m/_{1250}$-$FeCl_3$ durch $^m/_{100000}$-Jod oder -Diphenylamin völlig zum Stillstand gebracht. Die durch $^m/_{50000}$-Hydrochinon herbeigeführte Hemmung wird nach 20 Minuten überwunden (Oxydation zu Chinon).

Blausäure hemmt verhältnismäßig wenig: Die Reaktion mit $^3/_{20000}$ mol. $FeCl_3$ erfuhr durch $^m/_{1000}$-Blausäure nur eine Verlangsamung auf 50 Proc. Natriumsulfat in 1-proc. Lösung ist ohne Einfluß, dagegen hemmt 2-proc. NaCl um 50 Proc. Wegen der komplizierten und schwer kontrollierbaren Wirkung von Salzen wurde darauf verzichtet, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Digitized by Google

Acidität in gepufferten Lösungen zu bestimmen. Es wurde nur festgestellt, daß in $^{n}/_{10}$-Schwefelsäure die Geschwindigkeit nur $^{1}/_{4}$ von derjenigen in der zusatzfreien Lösung erreicht. Bei $p_H = 9{,}3$ war die Reaktion, wohl wegen der Ausflockung von Eisen-III-hydroxyd, vollkommen gehemmt.

Auch die durch Fe^{II} katalysierte Autoxydation von Acetaldehyd ist durch die bei anderen Reaktionen wirksam befundenen Paralysatoren hemmbar. $^{m}/_{50}$-Aldehyd reagiert nicht mit Sauerstoff bei Gegenwart von $^{m}/_{2000}$-$FeCl_2$, wenn gleichzeitig Jod in $^{m}/_{10\,000}$- oder Diphenylamin in $^{m}/_{40\,000}$-Konzentration zugegen sind. $^{m}/_{1000}$-Blausäure setzt die Reaktionsgeschwindigkeit der induktiven Stufe auf $^{1}/_{4}$ herab, während $^{m}/_{250}$-$FeCl_3$ ohne Einfluß ist. Kupfersulfat sowie Mangan-II-chlorid sind unter den Bedingungen, unter denen Eisen aktiv ist, ohne jegliche Wirkung gegenüber der Autoxydation von Acetaldehyd sowie Benzaldehyd.

Die Autoxydation von Benzaldehyd in Benzol.

Eine 0,3 mol. Lösung reinsten Benzaldehyds in Benzol nahm innerhalb 4 Stunden keinen Sauerstoff auf. Machte man die Lösung durch Zugabe einer benzolischen Lösung von resublimiertem Eisen-III-chlorid an diesem Stoff 0,0043 molar, so kam es nach einer Latenzperiode von schwankender Dauer zu einer raschen Sauerstoffaufnahme. Der höchste festgestellte Umsatz betrug 0,9 ccm O_2 pro g und Minute. Es macht im Umsatz keinen Unterschied, ob alle Reagentien in peinlichst getrocknetem Zustand verwendet werden, oder ob man das Benzol vor Beginn des Versuchs zu $^{5}/_{6}$ mit Wasser sättigt. Nur waren in diesem Fall die Latenzzeiten länger als bei Ausschluß von Wasser.

Die Autoxydation von Benzaldehyd ohne Verdünnungsmittel.

Auch der reinste Benzaldehyd, der sich in wäßriger und in Benzol-Lösung gegen Sauerstoff vollkommen indifferent verhält, nimmt für sich allein Sauerstoff auf. Auch diese Reaktion wird durch Metallchloride beschleunigt und zwar

Digitized by Google

sind es die Chloride derjenigen Metalle, die im periodischen System in der Umgebung des Eisens stehen (Cr, Mn, Co, Cu). Zinkchlorid sowie Quecksilber-II-chlorid zeigen eher hemmende Wirkung.

Die verwendeten Metallchloride wurden in Benzaldehyd zu $^m/_{100}$-Lösung gebracht und den Versuchsansätzen in der benötigten Menge hinzugefügt.

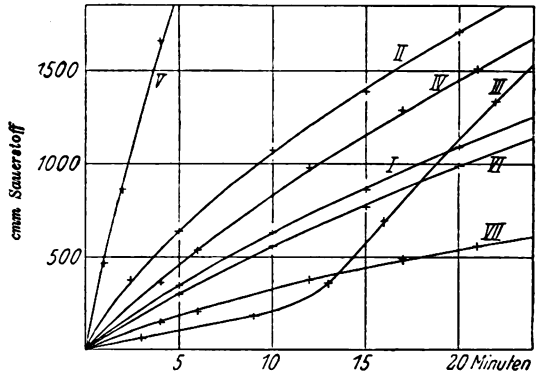


Fig. 7. Die Oxydation von ungelöstem Benzaldehyd in Gegenwart von Metall-chloriden.
I Benzaldehyd allein. II 10^{-7} Mol $FeCl_3$. III 3×10^{-7} Mol $FeCl_3$. IV 10^{-7} Mol $CrCl_3$. V 5×10^{-5} Mol $MnCl_2$. VI 5×10^{-5} Mol $HgCl_2$. VII 10^{-7} Mol $ZnCl_2$. Temp. = 25°.

Man sieht (Fig. 7), daß die katalytische Wirkung in keinem Fall eine sehr erhebliche ist.

Zur Frage nach dem Reaktionsmechanismus.

Kuhn und Meyer haben beobachtet, daß im Laufe der von ihnen studierten Autoxydationskatalyse mit Eisen in der Benzollösung, die sie verwendet haben, eine orangebraune Färbung auftritt, die auch im heterogenen Autoxydationssystem Benzaldehyd–Wasser bei Gegenwart von Eisen-II-salz von Berl und Winnacker[1]) festgestellt worden ist. Wir haben gefunden, daß dieses Zwischenprodukt nichts anderes ist als ein komplexes Eisen-III-salz der Benzo-

[1]) Physik. Ch. A. 148, 279 (1930).

Digitized by Google

persäure, von dem man wohl annehmen darf, daß es bei der Reaktion keine wesentliche Funktion hat.

Man erhält die rotbraune Lösung, wenn man Benzaldehyd einige Zeit mit Sauerstoff schüttelt und die jetzt persäurehaltige Substanz mit verdünnter Fe^{II}- oder Fe^{III}-Salzlösung zusammenbringt. Die gleiche Lösung wird erzeugt, wenn man einer verdünnten $FeCl_3$-Lösung so lange Benzopersäure zufügt, bis beim Schütteln der Mischung mit Benzol dieses Lösungsmittel rotbraune Farbe annimmt. Die so entstehende Färbung unterscheidet sich in nichts von derjenigen, die während der durch Eisen katalysierten Autoxydation des Benzaldehyds auftritt. Diese Farbreaktion ist übrigens nicht sehr empfindlich und daher ungeeignet zum Nachweis kleiner Mengen Benzopersäure.

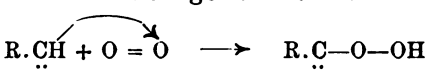
Die folgenden Versuche belegen das Gesagte.

1 ccm *reiner* Benzaldehyd und 1 ccm Wasser wurden 1 Stunde in einem Thunberg-Röhrchen bei 37° unter Stickstoff stehengelassen. Der Benzaldehyd war also frei von Benzopersäure. Zu Versuch a wurde 0,5 ccm $^n/_2$-$FeCl_2$ aus einer Bürette zugefügt und zu b 0,5 ccm $^n/_2$-$FeCl_3$. Nach 1 Stunde war der Benzaldehyd weder in a noch in b gefärbt. Die Lösungen wurden jetzt mit Luft geschüttelt. Die braunrote Farbe erschien nach 2 Minuten in a und nach 15 Minuten in b.

In den Versuchen c und d wurde der Benzaldehyd erst 5 Minuten mit Luft geschüttelt, wobei Benzopersäure entsteht, und danach wurde unter N_2 dieselbe Menge von Fe^{II}- und Fe^{III}-chlorid wie in a und b zugefügt. In beiden Röhrchen erschien die Farbe sofort.

In den Versuchen e und f kamen 1 ccm einer 7-proc. Benzopersäure-Lösung in Chloroform und 1 ccm einer 10-proc. Benzopersäure-Lösung in Benzol zur Verwendung. Den beiden Lösungen wurde $^1/_3$ ccm $^n/_2$-$FeCl_3$ zugefügt, worauf in der Chloroform- und Benzol-Schicht die gleiche braunrote Farbe, wie bei der Autoxydation von Benzaldehyd erschien.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die primäre Zusammenlagerung von Aldehyd und molekularem Sauerstoff durch die ungesättigte Natur der beiden Molekeln veranlaßt wird, kaum durch eine Reaktion gemäß dem Schema:



Die nicht erhebliche Beschleunigung, die die Reaktion durch die angeführten Metallchloride am unverdünnten

Digitized by Google

Aldehyd erfährt, läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit als das Ergebnis einer durch ihre Anlagerung bewirkten Aktivierung der C=O-Doppelbindung deuten. In ähnlicher Weise wird ja auch bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid die Kohlenstoff-Doppelbindung aktiviert.

Darüber, wie die Autoxydation der Aldehyde in wäßriger Lösung verläuft, liegen keine Erfahrungen vor. Da man es hier mit einem Gleichgewicht zwischen dem Aldehyd und seinem Hydrat zu tun hat:

$$R-\underset{H}{C}:O \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} R-\underset{H}{C}\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix},$$

war zu erwarten, daß der Vorgang — anders als beim wasserfreien Aldehyd — in Analogie zu dem der enzymatischen Autoxydation und zu dem durch Platinmetalle katalysierten verlaufen werde. In diesem Falle war mit der primären Bildung von Benzopersäure nicht zu rechnen, sondern nach dem grundsätzlichen Schema der Aldehyd-Dehydrierung sollte direkt Benzoesäure neben Hydroperoxyd entstehen. Dessen Nachweis war bei der Gegenwart von Eisen freilich ausgeschlossen.

$$R-\overset{H}{\underset{}{C}}\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + O_2 \longrightarrow R-\underset{\dot{O}H}{C}=O + H_2O_2 \ .$$

Entgegen dieser Erwartung bildet aber auch in wäßriger Lösung die Persäure die erste Stufe der Autoxydation. Schüttelt man $^1/_{50}$-molare Lösungen von Benzaldehyd, Acetaldehyd oder Propionaldehyd, die geringe Mengen von Eisensalz enthalten, so ist unter den Bedingungen unter denen oben die Sauerstoffaufnahme gemessen wurde, mit Leichtigkeit die nach kurzer Zeit entstandene Persäure nachzuweisen. Bei den aliphatischen Aldehyden, deren Autoxydation in wäßriger Lösung nur durch Fe-II-salz beschleunigt wird, braucht man zweiwertiges Eisen, während beim Benzaldehyd dreiwertiges in gleicher Weise wirksam ist.

Die durch Eisen beschleunigte Autoxydation erfaßt demnach auch in wäßriger Lösung die Aldehydmolekel selbst, nicht die des Hydrats.

Digitized by Google

Man könnte noch die Möglichkeit erwägen, daß die im Auftreten der Persäure sich äußernde Reaktion nur einen Teil der Gesamtreaktion bilde, die gleichzeitig auch nach dem Schema der Dehydrierung (des Hydrates) verlaufe. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß es nicht gelingt, den Sauerstoff durch Chinon oder Methylenblau zu ersetzen.

In dem System Aldehyd-Fe^{II}-MB, das unter reinem Stickstoff untersucht wurde, kommt es nicht zur Entfärbung selbst kleiner Farbstoffmengen und ebensowenig war bei Gegenwart von Chinon ein beachtbarer Verbrauch an diesem Wasserstoffacceptor festzustellen. Dabei waren die Bedingungen der Acidität gemäß den Potentialmessungen von W. Franke[1]) so gewählt, daß das Gleichgewicht in dem System

$$\text{Chinon} + Fe^{II} \rightleftarrows \text{Hydrochinon} + Fe^{III}$$

für die linke Seite der Gleichung, für Fe^{II}, stark bevorzugt war.

Will man die in den früheren Arbeiten für die Induktionswirkung des zweiwertigen Eisens ausgesprochene Theorie auch für die Autoxydation der Aldehyde aufrechterhalten, so bleibt nur die Annahme, daß in einem lockeren Komplex von Aldehyd und Fe^{II} das Wasserstoffatom an der Carbonylgruppe aktiviert wird, so wie dies oben formuliert, aber als wenig wahrscheinlich bezeichnet wurde.

Es hat durchaus den Anschein, daß im Falle der Aldehyde die Carbonylgruppe durch das Eisen reaktionsfähig gemacht wird, nicht der Wasserstoff der Hydratform. Daß auch in stark verdünnten wäßrigen Lösungen von Benzaldehyd das Gleichgewicht nicht vollkommen auf der Seite des Hydrats liegt, daß vielmehr in ihnen auch Molekeln der echten Aldehydform enthalten sind, das deutet schon der Geruch solcher Lösungen an. Denn von den Hydraten darf man annehmen, daß sie geruchlos sind (vgl. Chloral und Chloralhydrat).

In diesem Zusammenhang haben wir das Phenyl-

[1]) A. **480**, 1 (1930).

Digitized by Google

glyoxal, das ein beständiges Hydrat $C_6H_5CO.CH(OH)_2$ bildet, auf seine Autoxydierbarkeit untersucht. Hier bleibt in der Tat die katalytische Wirkung des Eisens aus. Auch bei Gegenwart von Fe^{II}-Salz wird in $^m/_{10}$-wäßriger Lösung keine meßbare Menge Sauerstoff aufgenommen, während bei Gegenwart von Palladiumschwarz in gleicher Weise, wie dies bei anderen Aldehyden der Fall ist, Sauerstoff verbraucht und Chinon sowie Methylenblau hydriert werden.

Ebenso wie Phenylglyoxalhydrat verhält sich auch Chloralhydrat indifferent gegenüber der Eisenkatalyse. Es zeigt sich also, daß die Wirkung des Eisens gegenüber Aldehyden hinsichtlich der Autoxydation von anderer Art ist, als die der Platinmetalle und die der Enzyme.

Der Nachweis von Persäure bei der Autoxydation der Aldehyde in wäßriger Lösung.

400 ccm $^m/_{50}$-wäßriger Benzaldehyd-Lösung wurden mit 4 ccm $^n/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung bei 20° unter Luft geschüttelt. Nach 242 Minuten entnahm man 10 ccm, die man mit 2 ccm 5-proc. Kaliumjodid-Lösung zusammenbrachte; zur Titration des ausgeschiedenen Jods wurden 2,63 ccm $^n/_{100}$-Thiosulfat verbraucht. Dies entspricht der Bildung von 72,5 mg Benzopersäure. Die Lösung wurde nun mit 5 ccm Chloroform geschüttelt, wobei dieses die braunrote Farbe des komplexen Ferri-perbenzoats annahm. Man extrahierte noch zweimal mit je 20 ccm Chloroform und schüttelte die vereinigten Chloroformauszüge unter starker Kühlung mit 10 ccm 2 n-KOH-Lösung aus. Die alkalische Lösung schüttelte man mit 2 ccm Benzoylchlorid, um die Benzopersäure als Benzoylperoxyd zu isolieren. Nach Verbrauch des Benzoylchlorids wurden die nicht sauren Anteile ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen. Nach kurzem Stehen krystallisierten 26 mg Benzoylperoxyd vom Schmelzp. 105° (Mischprobe) aus. Nachweis durch die charakteristischen Eigenschaften.

Mit *Propionaldehyd* wurde folgender Ansatz durchgeführt. 4 ccm $^n/_1$-Aldehyd, $^1/_2$ ccm $^n/_5$-HCl, $^1/_2$ ccm Wasser und $^1/_2$ ccm $^n/_{100}$-$FeCl_2$

Digitized by Google

wurden bei 25° unter Luft geschüttelt. O_2-Aufnahme nach 4 Minuten 557 cmm. Die nach Zugabe von Bicarbonat und KJ ausgeschiedene Jodmenge entsprach in 4 Versuchen 0,30, 0,29, 0,32, 0,31 ccm $^n/_{100}$-$Na_2S_2O_3$. — Die Persäure ließ sich mit Äther extrahieren. Ihre Ätherlösung machte die gleiche Menge Jod frei (0,30 ccm $^n/_{100}$).

Acetaldehyd. 0,2 ccm 5 n-Aldehyd in 8,8 ccm Wasser + $^1/_2$ ccm $^n/_5$-HCl, $^1/_2$ ccm $^n/_{10}$-$FeCl_2$. 3 Minuten bei 25° unter Luft geschüttelt und danach mit 2 ccm 5-proc. KJ und 1 ccm 2 n-H_2SO_4 versetzt. O_2-Aufnahme 222 cmm. Thiosulfatverbrauch: 0,70, 0,66, 0,66, 0,67 ccm $^n/_{100}$. Davon sind 0,5 ccm für Fe^{III} abzuziehen.

Über das Verhältnis der nachweisbaren Persäure zur Sauerstoffaufnahme.

1. 8 ccm $^m/_{50}$-Benzaldehyd wurden, mit 1,5 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von 0,5 ccm $^n/_{100}$-$FeCl_2$ bei 25° 2 Minuten unter Luft geschüttelt. Es wurden in 2 Versuchen 106 und 103 cmm O_2 aufgenommen. Die beiden Lösungen machten 0,24 und 0,27 ccm $^n/_{100}$-Jod frei. Der Sauerstoffbedarf des Eisens ist 28 cmm. Wenn der gesamte aufgenommene Sauerstoff noch als Benzoepersäure in der Lösung vorhanden wäre, müßten 0,7 und 0,675 ccm $^n/_{100}$-Jod ausgeschieden sein. Die Menge der vorhandenen Persäure entspricht daher 35 und 39 Proc. der theoretischen Menge.

2. Ein ähnliches Verhältnis wurde auch festgestellt, wenn man die Autoxydation von Benzaldehyd mit weniger Eisen längere Zeit als unter 1. vor sich gehen ließ, wobei nach der anfänglichen kurzen Induktionszeit die katalytische Wirkung sich vornehmlich äußerte.

8 ccm $^m/_{50}$-Benzaldehyd + 1,8 ccm Wasser, 0,2 ccm $^n/_{100}$-$FeCl_2$. Schütteldauer 24 Minuten. $T = 25°$. Sauerstoffaufnahme 124 cmm. Thiosulfatverbrauch 0,42 ccm $^n/_{100}$, entsprechend 41 Proc. der Theorie.

Der gleichartige Ansatz, 51 Minuten geschüttelt, nahm 152 cmm O_2 auf. Thiosulfatverbrauch 0,52 ccm $^n/_{100}$, entsprechend 41 Proc. der Theorie.

Die Autoxydation von Phenylglyoxal.

1. *Mit Eisen.* I. 4 ccm $^m/_{10}$-wäßrige Phenylglyoxal-Lösung, 0,5 ccm $^n/_{100}$-$FeSO_4$, 5,5 ccm Wasser.

II. Ebenso, nur statt 5,5 ccm nur 5 ccm Wasser + 0,5 ccm $^n/_5$-HCl. Beide Lösungen, bei 25° unter Luft geschüttelt, nahmen keine meßbare Menge Sauerstoff auf.

Digitized by Google

Ein analoger Ansatz, mit 5 ccm wäßriger $^n/_{20}$-Chinonlösung, zeigte nach 10 Stunden keine Änderung des (jodometrisch bestimmten) Chinongehaltes.

2. *Mit Palladiumschwarz.* Ansatz analog 1, I, jedoch ohne Eisensalz. Dafür 0,1 g Pd. Bei 25° in Luft geschüttelt.

Zeit (Min.)	7	17	30	41	67
cmm O_2	140	233	311	364	432

Die gleiche Lösung von Phenylglyoxal, die 4 ccm $^n/_{20}$-Chinon enthielt und mit 0,5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 schwach sauer gemacht war, zeigte in entnommenen Proben bei 37° unter Stickstoff folgenden Umsatz:

Zeit (Min.)	0	157	203	1624
ccm $^n/_{100}$-Chinon	4,37	3,74	3,07	0,33

D. Richter möchte auch hier den Fellows of Magdalen College, Oxford, für die ihm gewährte Senior Demyship ergebenst danken.

Über die Eisenkomplexe der Weinsäure;

von *Wilhelm Franke.*

Mit einer Figur im Text.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 1. März 1931.)

Inhaltsübersicht.

I. Die Ferriverbindungen 243
II. Der gemischte Fe^{II}–Fe^{III}-Komplex 260
III. Die Ferroverbindungen 263
IV. Potential und Autoxydation im System Fe^{II}–Fe^{III}-Weinsäure 280

Obwohl durch die Untersuchungen von H. Wieland und W. Franke[1]) die engen Beziehungen zwischen kom-

[1]) A. 457, 1 (1927); 464, 101 (1928); 475, 19 (1929) u. a.

Digitized by Google

plexer Bindung des Eisens und seiner katalytischen (oxydatischen und peroxydatischen) Wirksamkeit an zahlreichen Beispielen klargelegt worden sind, fehlt es bisher doch an einem orientierenden Einblick in die Natur und den Wirkungsmechanismus dieser Komplexe. Wohl gibt es in der Literatur Angaben, meist präparativer Natur, über organische Komplexe des *drei*-wertigen Eisens[1]), allein das Gebiet der Fe^{II}-Komplexe hat bisher noch keine ausgedehntere Bearbeitung erfahren. Das liegt wohl vor allem an der gegenüber den Fe^{III}-Komplexen weniger ausgeprägten Komplexnatur dieser Verbindungen und ihren weniger charakteristischen Eigenschaften. Im folgenden wurde daher versucht, an einem konkreten Beispiel, dem der Weinsäure, Aufschluß zu erhalten über die Art der in Betracht kommenden Fe^{II}-Verbindungen. Da auch von den Fe^{III}-Verbindungen Zahl, Zusammensetzung und Verhalten in wäßriger Lösung noch keineswegs eindeutig festgelegt sind[2]), so wurde mit dem Studium dieser Verbindungen begonnen; die dabei gewonnenen Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Fe^{II}-Komplexe verwertet.

I. Die Ferri-Verbindungen.

Versetzt man eine Lösung von freier Weinsäure oder Alkalitartrat mit etwas Ferrisalz, so tritt eine intensiv citronengelbe Färbung auf. Gibt man dann zu einer derartig gefärbten Lösung Alkali bis zur stark basischen Reaktion, so verschwindet — bei einem Überschuß an Tartrat — die Gelbfärbung und die Lösung zeigt statt ihrer einen ganz leichten Stich ins Grüne. Offenbar handelt es sich bei dieser Erscheinung, die übrigens auch bei anderen aliphatischen Oxysäuren, z. B. Milchsäure und Citronensäure[3]) auftritt, um die Entstehung zweier verschiedener Fe^{III}-Komplexe, deren Stabilitätsverhältnisse in ihrer Abhängigkeit von der Kon-

[1]) Vgl. z. B. Weinland, Komplexverbindungen.

[2]) Vgl. Rosenheim u. Vogelsang, Anorg. Ch. 48, 205 (1906).

[3]) Bei aromatischen o-Oxysäuren, z. B. Salicylsäure zeigt sich ein analoger Farbumschlag von violett nach gelb.

Digitized by Google

zentration des Komplexbildners sowie von der Reaktion der Lösung zunächst einmal colorimetrisch untersucht wurden.

Hierzu wurde bei konstanter Konzentration an Ferrinitrat ($^m/_{60}$-), entsprechend 0,5 ccm $^m/_1$-Lösung, sowie an Weinsäure + Natriumtartrat ($^m/_4$-) das Verhältnis der beiden letzteren Komponenten weitgehend variiert und zur Erzielung noch höherer Alkalitätsgrade n-Natronlauge in wechselnder Menge hinzugefügt.

In der folgenden Tabelle ist die Menge der einzelnen Bestandteile in ccm m-Lösungen auf 30 ccm Gesamtvolumen verzeichnet. Ferner findet man die p_H-Werte der einzelnen Lösungen, die mit der Wasserstoffelektrode — unter Ersatz des reduzierbaren Fe^{III} durch die äquivalente Menge Al[1]) —, teilweise zur Kontrolle auch noch colorimetrisch, bestimmt wurden. In der vorletzten Spalte sind die mit Hilfe eines Dubosqcolorimeters ermittelten äquivalenten Schichtdicken *s* (in Millimeter) verzeichnet, die in der letzten Rubrik in Farbintensitäten *I*, ausgedrückt in Procenten derjenigen des Ansatzes 8, umgerechnet erscheinen. *T* etwa 20°.

Tabelle 1.

Nr.	Weinsäure	Na_2-Tartrat	NaOH	p_H	*s*	*I*
1	—	—	—	—	[117]	[7,3][2])
2	7,5	—	—	1,7	18,2	46,7
3	6,8	0,7	—	2,0	16,5	51,5
4	3,75	3,75	—	3,2	16,0	53,2
5	0,7	6,8	—	4,2	10,5	81,0
6	0,25	7,25	—	4,5	9,2	92,5
7	—	7,5	—	4,9	8,8	96,6
8	—	7,5	0,5	5,2	8,5	100
9	—	7,5	1,0	6,5	9,1	93,5
10	—	7,5	1,5	11,3	80,6	1,05
11	—	7,5	2,0	12,2	338	0,25
12	—	7,5	5,0	12,9	338	0,25
13	—	7,5	10,0	13,3	338	0,25

[1]) Nach den Untersuchungen von I. Hanuš und O. Quadrat (Anorg. Ch. **63**, 306 [1909]) bildet das Al ebenfalls sehr feste Weinsäurekomplexe, deren wichtigster und beständigster nach den späteren Befunden dieselbe Zusammensetzung aufweist wie die entsprechende Fe^{III}-Verbindung.

[2]) $Fe(NO_3)_3$-Lösung allein.

Digitized by Google

Die Tabelle zeigt zunächst ein breites Maximum der Farbintensität zwischen p_H 4,5 und p_H 6,5, wo diese praktisch unverändert bleibt. Dabei erkennt man, daß beispielsweise im Ansatz 7 die Bildung des Komplexes aus neutralem Tartrat (p_H 7,5) und dem Al- bzw. Fe^{III}-Salz unter erheblicher Aciditätserhöhung sich vollzieht. Das dort gemessene p_H von 4,9 entspricht nun nach der Titrationskurve der Weinsäure[1]) einem Neutralisationsgrad der Säure von 92,7 Proc. Nahezu derselbe Wert, nämlich 93,3 Proc., würde sich unter den vorliegenden Konzentrationsbedingungen berechnen, wenn auf ein Mol Fe^{III} bzw. Al bei der Komplexbildung 2 Äquivalente der entsprechenden Mineralsäure frei würden. Diese Annahme hat sich tatsächlich bestätigt, worauf später noch näher eingegangen wird.

Oberhalb p_H 6,5 erfolgt starker Abfall der Farbintensität auf einen minimalen, bei weiterer p_H-Steigerung konstant bleibenden Wert, der wegen der etwas anderen Farbnuance der Lösung natürlich nur in allererster Annäherung bestimmt werden kann. Es sei bereits hier auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, daß der Übergang des citronengelben in den gelb-grünlichen Komplex bei einem Verhältnis Fe^{III} : NaOH wie 1 : 3 praktisch vollständig erfolgt ist, wobei die Zugabe des dritten Äquivalents NaOH zugleich zu einem außerordentlich starken p_H-Anstieg ins alkalische Gebiet führt.

Unterhalb p_H 4,5 erfolgt innerhalb einer p_H-Einheit Verminderung der Farbintensität auf ungefähr die Hälfte der maximalen. Weitere Steigerung der Acidität bis zu derjenigen einer 2 n-Weinsäure ist fast ohne Einfluß auf den Wert der Farbintensität und selbst in 4 n-Weinsäure sinkt dieser Wert nur etwa um 30 Proc.

Dieser diskontinuierliche Verlauf der p_H/I-Kurve im sauren Gebiet spricht ganz dagegen, daß es sich hier um die zunehmende Aufspaltung eines einzigen gelben Komplexes in seine schwach bzw. nicht gefärbten Komponenten unter

[1]) Vgl. z. B. F. Auerbach u. E. Smolczyk, Ph. Ch. **110**, 65 (1924).

Digitized by Google

dem Einfluß der H-Ionen handelt. Viel wahrscheinlicher ist die Auffassung, daß hier zwei verschiedene Komplexe von unterschiedlicher „spezifischer" Farbintensität vorliegen, die aber jeweils innerhalb eines bestimmten Aciditätsbereiches recht beständig sind. Im folgenden wurde nun versucht, zunächst die Zusammensetzung der beiden anzunehmenden gelben Komplexe zu ermitteln.

Bei dem intensiver gefärbten, dessen Existenzbereich nach Tab. 1 also etwa zwischen p_H 4 und 7 liegt, ergaben sich keine größeren Schwierigkeiten. Es wurden bei Zimmertemperatur (20°) zwei Versuchsreihen ausgeführt, eine mit konstanter Tartratkonzentration bei wechselnder Fe^{III}-Menge und eine zweite, mit gleichbleibender Fe^{III}-Menge bei wechselnder Tartratkonzentration. In beiden Fällen wurde colorimetrisch das dem Maximum der Färbungsintensität entsprechende Verhältnis Tartrat/Fe^{III} bestimmt, das in Anbetracht der sowohl aus den Daten der Tab. 1 als aus einigen anderen noch zu erwähnenden Tatsachen hervorgehenden minimalen Dissoziation des Komplexes als das wahre Verhältnis beider Komponenten in der Verbindung angesehen werden konnte.

Die nachstehenden Tabb. 2a und 2b geben die Resultate dieser Versuche wieder.

In beiden Reihen wurde der optimale Ansatz 8 der Tab. 1 als Vergleich gewählt. Das p_H lag zwischen 5 und 7, das Gesamtvolumen der Lösungen war wieder 30 ccm. Die Konzentrationsangaben der Tabelle beziehen sich auf ccm $^m/_{10}$-Lösungen, die Angaben der Komplexkonzentration erfolgen in Procenten der im eingeklammerten Ansatz vorhandenen Menge.

Tabelle 2a.

Nr.	Tartrat	NaOH	$Fe(NO_3)_3$	% *K*
1	7,5	5,0	2,5	45
2	7,5	5,0	3,75	61
3	7,5	5,0	5,0	74
4	7,5	5,0	6,25	84
5	7,5	5,0	7,5	100
6	7,5	5,0	8,0	[100

Digitized by Google

Tabelle 2b.

Nr.	Tartrat	NaOH	$Fe(NO_3)_3$	% *K*
1a	3,75	5,0	5,0	75
2a	4,0	5,0	5,0	78
3a	4,5	5,0	5,0	83
4a	5,0	5,0	5,0	100
5a	7,5	5,0	5,0	99
6a	10,0	5,0	5,0	[100]

Wie man sieht, wird das Maximum der Farbintensität stets dann erreicht, wenn äquimolare Mengen von $Fe(NO_3)_3$ und Tartrat aufeinandertreffen. Ein geringer Überschuß an einer der beiden Komponenten ist ohne Einfluß auf den Intensitätswert, woraus erneut die Geringfügigkeit einer allenfallsigen Dissoziation und damit die außerordentliche Festigkeit des Komplexes hervorgeht.

Aus Lösungen, in denen das Verhältnis Fe^{III}/Weinsäure $\geqq 1$ ist, scheidet sich nach einiger Zeit ein intensiv ockergelber, mikrokrystalliner Niederschlag ab, der nach dem Trocknen über $CaCl_2$ zur Analyse gebracht wurde. In einer Probe wurde das Fe^{III} jodometrisch, in einer anderen die Weinsäure nach den Angaben von Wieland und Franke[1]) in saurer und hierauf alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ bestimmt. Da die Verbindung ziemlich stark sauer reagierte, so wurde sie in einer dritten Probe mit KOH titriert, wobei allerdings, wegen der in der Nähe des Neutralpunktes auftretenden intensiven Gelbbraunfärbung der Lösung, mit Phenolphtalein als Indicator kein scharfer Umschlag erzielt werden konnte. Als Mittel mehrerer Bestimmungen wurde so für das Verhältnis Fe^{III} : Weinsäure : $H^{\cdot}$ 1 : 1,01 : 1,1 gefunden. Nun erfolgt die Bildung des Komplexes aus Eisensalz und Natriumtartrat, wie schon früher (S. 245) gezeigt wurde, unter Abspaltung von H-Ionen und zwar entstehen auf 1 Mol Fe^{III} im Maximum 2 Äquivalente Mineralsäure. Noch deutlicher werden diese Verhältnisse durch die Versuche in der nachstehenden Tab. 3, bei denen Fe^{III} und

[1]) A. 457, 26 (1927).

Digitized by Google

Weinsäure im Verhältnis 1 : 1 zur Anwendung kamen. Die Konzentrationsangaben entsprechen vollständig denen der Tab. 2.

Tabelle 3.

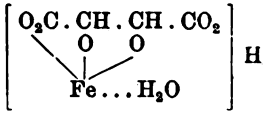
Nr.	Weinsäure	Tartrat	NaOH	$Fe(NO_3)_3$	% *K*
1	5,0	—	—	5,0	50
2	2,5	2,5	—	5,0	53
3	—	5,0	—	5,0	60
4	—	5,0	5,0	5,0	73
5	—	5,0	10,0	5,0	[100]

Das Maximum der Farbintensität wird also erreicht, wenn auf 1 Mol Fe^{III} 2 Äquivalente NaOH treffen. Lösung 5 bleibt dauernd klar, während sich aus 4 der schon genannte ockergelbe Niederschlag nach einigem Stehen abscheidet. Offenbar enthält Lösung 5 das leicht lösliche Natriumsalz der schwerlöslichen Säure. Weitere Zugabe von NaOH über das in Ansatz 5 angewandte Maß hinaus bewirkt allmähliche Braunfärbung, jedoch keine Fällung von Hydroxyd.

Auf Grund dieser Angaben steht es außer Zweifel, daß die Bildung der komplexen Säure, d. h. ihres Na-Salzes nach der Gleichung

$$C_4H_4O_6Na_2 + Fe(NO_3)_3 = C_4H_2O_6FeNa + NaNO_3 + 2HNO_3$$

erfolgt und daß dieser selbst die Konstitution I

I. 

zukommt, wobei die 4. Koordinationsstelle des Eisenatoms wohl durch ein über H_2SO_4 nicht entfernbares Wassermolekül besetzt ist. Es handelt sich also um die zuerst von A. Paira[1]) dargestellte *Tartrato-Ferrisäure*. Daß das Eisen sich tatsächlich im Anion befindet, wurde übrigens auch durch orien-

[1]) B. 47, 1773 (1914).

Digitized by Google

tierende Überführungsversuche, bei denen eine Anreicherung von Fe^{III} im Anodenraum erfolgt, nachgewiesen.[1])

Die Löslichkeit der freien Ferriweinsäure in reinem Wasser ist sehr gering. Sie wurde bei 18° zu 0,0166 m bestimmt. Hingegen löst sie sich leicht in Alkali und Alkalitartraten unter Bildung der entsprechenden Salze, ferner auch in Weinsäure, jedoch wohl nicht unverändert, sondern wie die geringere Farbintensität derartiger Lösungen gegenüber weinsäurefreien Ansätzen zeigt, unter allmählicher Ablösung des Fe^{III} von den alkoholischen Hydroxylgruppen (vgl. hierzu später S. 252).

Auffallend ist noch die leicht erfolgende Autoreduktion des komplex gebundenen Eisens, die sowohl bei kurzem Erhitzen der trockenen Verbindung auf 100° wie ganz besonders unter dem Einfluß des Lichts eintritt und sich schon äußerlich durch zunehmende mißfarbige Dunkelgrünfärbung kundgibt.

Beim Studium der in stärker saurer Lösung ($p_H < 3{,}5$) beständigen Fe^{III}-Weinsäureverbindung von ungefähr der halben spezifischen Farbintensität der Tartratoferrisäure ergaben sich gewisse Schwierigkeiten.

Wohl zeigte die colorimetrische Untersuchung auch hier, daß ungefähr in der Nähe des Verhältnisses Fe^{III}/Weinsäure = 1 ein nicht sehr scharfes Maximum der Farbintensität liegt; eine p_H-Bestimmung der Weinsäurelösung Nr. 2, Tab. 1, ergab jedoch mit und ohne die dem

---

[1]) Einige in der Literatur bisher als basische Fe^{III}-Tartrate formulierte Verbindungen, wie eine von Rosenthaler u. Siebeck (Ar. **246**, 51 [1908]) isolierte Verbindung mit dem Fe^{III}/Weinsäurequotienten 1,17 und eine von Pickering (Chem. Soc. **103**, 1361 [1913]) dargestellte mit dem entsprechenden Verhältnis 1,33 werden auf Grund ihrer analogen Darstellung und ihrer Eigenschaften wohl besser als saures bzw. das normale Fe^{III}-Salz der Ferriweinsäure formuliert.

Die von Hanuš und Quadrat dargestellte Al-Verbindung (S. 244, Fußnote) zeigt eine der Tartrato-Ferrisäure vollkommen analoge Zusammensetzung wird aber von den Autoren unter Einbeziehung des festgebundenen Wassermoleküls als $CO_2.CHO.CHOH.COOH$ formuliert. Nach den mit-

$$\diagup\!\!\diagdown \mathrm{Al(OH)}$$

geteilten und späteren Beobachtungen über die Bildung der Ferriweinsäure verdient jedoch die Formulierung Pairas den Vorzug.

Digitized by Google

Fe^{III} äquivalente Menge Al nur eine Differenz von etwa 0,1. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß ein pro Atom Al bzw. Fe^{III} freiwerdendes Äquivalent Mineralsäure nach einer Überschlagsrechnung auch nur eine p_H-Erniedrigung von etwa 0,2 hervorrufen würde.[1]) Hinzu kommt noch die Unsicherheit, ob das Aluminium auch im sauren Gebiet einen dem Eisen analogen Komplex bildet. Versuche, den Komplex aus Lösungen von der stets verwendeten Konzentration zu isolieren, mißlangen ebenfalls.

Ein Erfolg wurde erst erzielt, als heiße konzentrierte (etwa 5 m-)Lösungen von Ferrichlorid und Weinsäure in äquimolarer Menge zur Reaktion gebracht wurden, wobei erhebliche Mengen HCl-Gas aus der Lösung entwichen. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich zuerst Weinsäure ab, die abfiltriert wird. Aus dem Filtrat entsteht nach einiger Zeit ein intensiv citronengelber, krystalliner Niederschlag, der nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton und Filtrierpapier unter Druck von der Mutterlauge befreit und über KOH im Vakuum getrocknet wird.

Das leuchtend gelbe Krystallpulver ist in Wasser außerordentlich leicht, in Alkohol und Aceton leicht, in Äther schwer löslich. Bemerkenswert ist die gegenüber der Ferriweinsäure noch gesteigerte Leichtigkeit der Autoreduktion des Fe^{III}. Bereits beim Stehen im diffusen Tageslicht wie auch beim gelinden Erwärmen, beispielsweise unter siedendem Äther, nimmt die Verbindung eine schmutzig graugrüne Färbung an.

Die qualitative Analyse ergab, daß die Verbindung Chlor enthält und stark sauer reagiert. Die quantitative Bestimmung von Fe^{III} und Weinsäure erfolgte in der früher (S. 247) angegebenen Weise, das Chlor wurde gravimetrisch als AgCl bestimmt. Die acidimetrische Titration ergab, ähnlich wie bei der Ferriweinsäure, infolge der intensiven Eigenfarbe der Lösung in der Nähe des Neutralpunktes keinen scharfen Umschlag. Aus den Analysendaten folgen für das Verhältnis Fe^{III} : Weinsäure : Cl : H' die Werte 1,0 : 1,99 : 1,0 : 3,4.

Es ist schwer, aus diesen Daten eine befriedigende Konstitutionsformel aufzubauen. Zweifellos ist das Fe^{III} einer-

[1]) Infolge gleichzeitiger Zurückdrängung der Weinsäuredissoziation.

Digitized by Google

seits an die beiden ionogenen Cl-Atome, andererseits wohl an eine Carboxylgruppe der Weinsäure gebunden. Allein die dreibasische Natur der Säure ließe sich dann nur durch die wenig wahrscheinliche Annahme erklären, daß auch der Wasserstoff der beiden alkoholischen Oxygruppe aus irgendwelchen Gründen zu stark saurer Funktion befähigt sei. Aufklärung brachte die Beobachtung, daß bei der Titration der sauren Verbindung zwischendurch eine gelbliche Trübung auftritt. Genauere Versuche, bei denen jeweils die gleiche Menge der Verbindung mit steigenden Mengen NaOH versetzt wurde, zeigten, daß in den Ansätzen, die bis zu 2 Äquivalenten NaOH pro Mol Fe^{III} bzw. Weinsäure einschließlich enthielten, eine anfangs amorphe, später teilweise krystallin werdende, ockergelbe Fällung auftritt, während die folgenden Lösungen mit $2^1/_2$—3 Äquivalenten Alkali vollkommen klar blieben. Der gelbe Niederschlag erwies sich nach der Analyse und seinen sonstigen Eigenschaften als eine nur geringfügig verunreinigte Tartratoferrisäure.

Danach ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit folgendes Bild. Die citronengelbe Verbindung ist ein gemischtes saures Fe^{III}-Chlorid–Tartrat II[1])

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} O_2C.CH(OH).CH(OH).CO_2H\,, \\ \quad\quad\quad\

noch größeren Löslichkeit dieser Verbindung, fehl. Beim Abkühlen der *warmen* Mischlösung erstarrt diese zu einer Gallerte. Daß gleichwohl eine derartige Mischverbindung unter Freisetzung von Salpetersäure entsteht, erkennt man an der außerordentlich heftigen, unter starker Entwicklung von Stickoxyden vor sich gehenden Reaktion beim Vermischen *heißer* konzentrierter Lösungen von Eisennitrat und Weinsäure.[1]) Ein weiterer Beweis dafür liegt in der Tatsache, daß bei einer Wiederholung der Ansätze von Tab. 1 mit $FeCl_3$ anstatt $Fe(NO_3)_3$ innerhalb weniger Procente die gleichen colorimetrischen Werte erhalten wurden.

Schließlich wurden noch die spezifischen Farbintensitäten von saurem Fe^{II}-Chlorid–Tartrat und von Ferriweinsäure in jeweils 0,0166 m-Lösung miteinander verglichen. Es ergab sich ein Verhältnis von 45 : 100, was in guter Übereinstimmung mit den Daten der Tab. 1 u. a. steht.

Von Interesse erschien es nun auch einige quantitative Angaben über die Festigkeit der reinen Fe^{III}-Komplexe machen zu können. Daß im einzelnen erhebliche Unterschiede bestehen, zeigt schon der Ausfall der gewöhnlichen Reaktionen auf $Fe^{\cdots}$. So gibt die Lösung des Fe^{III}-Dichlorid-Tartrats sowohl die Berliner Blau- als auch die Rhodanidreaktion, die freie Tartratoferrisäure zeigt nur mehr die erstere der beiden Reaktionen, und in der Lösung des Natriumsalzes der Ferriweinsäure fallen beide negativ aus. Daß die Unfällbarkeit des Fe^{III}-Chloridtartrats durch Alkalihydroxyde natürlich nichts über die Festigkeit *dieser* Verbindung aussagt, ergibt sich nach den bisherigen Untersuchungen von selbst.

Eine bequeme Methode zur Bestimmung kleinster $Fe^{\cdots}$-Konzentrationen, um die es sich ja hier nur handeln kann, ist nun die Messung des Redoxpotentials einer Fe^{III}/Fe^{II}-

[1]) Es scheint hier übrigens ein neuer, nicht uninteressanter Fall von Eisenkatalyse vorzuliegen. Versetzt man einmal Weinsäure, ein anderes Mal Ferriweinsäure mit 68-proc. HNO_3, so tritt im zweiten Fall heftige Oxydation der Weinsäure unter lebhafter Stickoxydentwicklung beim Erwärmen ein, während die eisenfreie Lösung keinerlei Veränderungen zeigt.

Digitized by Google

Lösung, wobei die quantitativen Verhältnisse durch die Nernst-Peterssche Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$$

wiedergegeben werden. Gelingt es mit Hilfe irgendeiner anderen Methode, die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration zu ermitteln, so gelingt es auch bei extremen Werten von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration durch einfache Potentialmessung zu ermitteln.

Nun ergibt sich, wie später (S. 268) noch gezeigt wird, der Dissoziationsgrad α einer gesättigten $^m/_{200}$-Ferrotartratlösung bei 18° zu etwa 36 Proc. Zusatz einer äquimolaren Menge Natriumtartrat verringert α auf etwa 20 Proc., während die gleiche Menge Weinsäure den Dissoziationsgrad auf etwa 55 Proc. erhöht. Innerhalb dieser Grenzen liegt also allenfalls der Fehler in der Angabe von $[Fe^{\cdot\cdot}]$ bei Zugabe eines Äquivalents der Fe^{III}-Weinsäureverbindungen.

Die Ausführung der Versuche erfolgte derart, daß zu einer $^m/_{200}$-Ferrotartratlösung in drei verschiedenen Ansätzen jeweils die äquimolare Menge einer Lösung von Fe^{III}-Chlorid–Tartrat, freier Tartratoferrisäure oder Na–Fe^{III}-Tartrat zugegeben wurden, derart, daß die resultierende Lösung 0,004 m. sowohl an Fe^{II} wie an Fe^{III} war. Bei 20° wurde dann unter Stickstoff das Potential dieser Lösungen gegen die $^n/_1$-Kalomelelektrode gemessen. Der Wert von E_0 wurde in einer praktisch komplexfreien 0,01 n-salpetersauren Lösung von Ferronitrat + Ferrinitrat unter den gleichen Konzentrationsbedingungen zu 745,0 Millivolt (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. E ist das gemessene Potential (gegen die n-H-Elektrode); aus der Differenz $E - E_0$, die für 20° gleich 58,2 log $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ ist, wird $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ ermittelt und hieraus mit Hilfe des bekannten Dissoziationsgrades von Ferrotartrat $\alpha_{Fe^{III}}$ berechnet.

Die eingeklammerten Werte sind einer Arbeit von K. Jellinek und H. Gordon[1]) über die Komplexität verschiedener Metalltartrat-Ionen entnommen. Die erste Angabe bezieht sich nach unseren jetzigen Kenntnissen auf Lösungen

[1]) Ph. Ch. 112, 207 (1924).

Digitized by Google

von Na–Fe^{III}-Tartrat[1]), die bei einem auch in unseren Versuchen angewandten Fe^{III}-Gehalt einen Überschuß von Natriumtartrat enthielten, so daß das Ergebnis nicht direkt mit dem unserer Versuche verglichen werden kann. Die Ermittelung der $Fe^{'''}$-Konzentration erfolgte durch Löslichkeitsbestimmung von $Fe(OH)_3$ in Natriumtartrat. Die zweite Angabe bezieht sich im wesentlichen auf eine ungefähr gleich konzentrierte, stark alkalische (p_H 12—14) Lösung des schwachgrünlichen Komplexes[2]) (ebenfalls mit Tartratüberschuß), dessen Zusammensetzung später (S. 256) noch aufgeklärt wird. Die Bestimmung von [$Fe^{'''}$] geschah hier mit Hilfe einer Sulfidelektrode.

Tabelle 4.

Lösung von	E	$E-E_0$	$Fe^{'''}/Fe^{''}$	$\alpha_{Fe^{II}}$	$\alpha_{Fe^{III}}$
$Fe^{II}Tt.$ + saur. Fe^{III}-Chlorid-Tartrat . .	563	−182	$7{,}4 \times 10^{-4}$	0,36	$2{,}7 \times 10^{-4}$
$Fe^{II}Tt.$ + Tartrato-Ferrisäure	326	−419	$6{,}2 \times 10^{-8}$	0,36	$2{,}3 \times 10^{-8}$
$Fe^{II}Tt.$ + Na-Fe^{III}-Tartrat	−2	−747	$1{,}6 \times 10^{-13}$	0,36	$5{,}9 \times 10^{-14}$
Na-Fe^{III}-Tartrat . . .	[Nach Jellinek und Gordon: $2{,}9 \times 10^{-18}$]				
Na-Fe^{III}-Tritartrat . .	[„ „ „ „ : 5×10^{-33}]				

Die qualitativen Befunde finden in diesen Ergebnissen ihre quantitative Bestätigung. Die Komplexität der Fe^{III}-Weinsäureverbindungen nimmt von relativ kleinen Werten im Chloridtartrat über die Ferriweinsäure und deren Alkalisalze zu ganz außerordentlichen Beträgen im grünlichen, alkalischen Komplex zu, zu Beträgen, denen wohl nur noch eine rechnerische, aber keine physikalische Bedeutung im Sinne einer statistischen Auffassung von Gleichgewichten mehr zukommt.[2]) Trotzdem werden auch diese letzteren Lösungen durch Alkalisulfide noch gefällt, stellen also noch

[1]) Jellinek u. Gordon nehmen unrichtigerweise für beide Fälle die Zusammensetzung eines normalen Ferritartrats $Fe_2\bar{T}_3$ an. Für die Ermittelung von $\alpha_{Fe^{III}}$ ist dies jedoch ohne Belang.

[2]) Vgl. hierzu die Diskussion zwischen F. Haber, G. Bodländer, R. Abegg u. H. Danneel, El. Ch. Z. 10, 433, 604, 607, 609, 773 (1904).

Digitized by Google

nicht die höchste Stufe der Komplexität, wie sie etwa in den komplexen Eisencyaniden erreicht wird, dar.

Was die Bildung des grünlichen Fe^{III}-Weinsäurekomplexes anbetrifft, so geht sie, bei Gegenwart eines mäßigen Überschusses von Natriumtartrat nach Tab. 1 nur im alkalischen Gebiet vor sich. Steigert man jedoch die Konzentration des Tartrats sehr erheblich gegenüber der Fe^{III}-Menge, so bildet sich offenbar dieser selbe Komplex auch ohne besonderen Zusatz von Alkali, wie man aus der mit zunehmender Tartratmenge stark abnehmenden Intensität der Gelbfärbung schließen kann. Jedoch wird im Gegensatz zu den alkalischen Ansätzen in diesem Falle die Komplexbildung auch bei maximalem Überschuß an Tartrat (etwa 120fach gegenüber Fe^{III}) nicht vollständig. Es scheint sich hier also um ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem grünlichen Komplex von offenbar höherer Ordnung und $NaFe^{III}$-Tartrat + Natriumtartrat zu handeln, das die Möglichkeit an die Hand gab, durch Colorimetrie zur Kenntnis der Zusammensetzung des Komplexes zu gelangen. Die nachstehende Tabelle gibt die zu diesem Zwecke erfolgte Auswertung der colorimetrischen Daten wieder.

Die Versuche wurden durchwegs mit 0,0167 m-Konzentration an $Fe(NO_3)_3$ bei Zimmertemperatur (20°) ausgeführt. Als Standard ($I=100$) diente ein Ansatz mit 10fachem Überschuß an Natriumtartrat, der sich bei Variation der Tartratmenge nach unten und oben als Ansatz maximaler Farbtiefe erwiesen hatte. Die Angabe der Farbintensität I erfolgt in Procenten des Wertes dieser Lösung. Die nächsten Rubriken enthalten die Konzentration des gesamten eingesetzten Natriumtartrats $[Na_2\bar{T}]$, die mit I proportionale Konzentration an Na–Fe^{III}-Tartrat $[NaFe\bar{T}]$, die in Ansatz Nr. 1 gleich der gesamten Fe^{III}-Konzentration gesetzt wurde, sowie die Konzentration des höheren Komplexes $Na_yFe\bar{T}_x]$, die gleich 0,0167 $-$ $[NaFe\bar{T}]$ ist, da die spezifische Farbintensität des grünlichen Komplexes nach Tab. 1 gegenüber von derjenigen von $NaFe\bar{T}$ ja vollkommen vernachlässigt werden kann. Es folgt noch die Angabe des p_H der Lösung[1]) und schließlich die nach der Formel

$$\frac{[Na_2\bar{T} - NaFe\bar{T}]^{x-1}.[NaFe\bar{T}]}{[Na_yFe\bar{T}_x]} = K$$

[1]) Wieder unter Zusatz von Al statt Fe^{III} bestimmt.

Digitized by Google

berechnete Zerfallskonstante des grünlichen Komplexes, wobei das eine Mal mit $x = 2$ (K_1), das andere Mal mit $x = 3$ (K_2) gerechnet wurde. Die tatsächliche Zusammensetzung des Komplexes bestimmt, in welchem Falle sich für K wirklich eine Konstante ergibt.

Tabelle 5.

Nr.	I	$[Na_2\overline{T}]$	$[NaFe\overline{T}]$	$[Na_yFe\overline{T}_x]$	p_H	K_1	K_2
1	[100]	0,167	0,0167	—	—	—	—
2	90,2	0,33	0,0151	0,0016	4,8	3,12	0,93
3	66,5	0,66	0,0111	0,0056	5,3	1,31	0,86
4	46,5	1,0	0,0078	0,0089	—	0,88	0,87
5	32,0	1,33	0,0053	0,0114	5,5	0,47	0,84
6	24,2	1,67	0,0040	0,0127	—	0,31	0,88
7	18,8	2,0	0,0031	0,0136	5,7	0,23	0,92

Die Tabelle zeigt, daß bereits bei 20fachem Überschuß an Natriumtartrat bei dem relativ niederen p_H von 4,8 die Bildung des grünlichen Komplexes zu etwa 10 Proc. einsetzt und daß sie mit 120fachem Überschuß bei dem vom Neutralpunkt immerhin noch weit entfernten p_H von 5,7 bereits über 80 Proc. erreicht hat. Die in Anbetracht der colorimetrischen Versuchsfehler auffallend gute Konstanz von K_2 spricht eindeutig dafür, daß der grünliche Komplex Fe^{III} und Weinsäure im Verhältnis 1 : 3 gebunden enthält.

Zur Klärung der Frage nach der Identität des unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen entstehenden mit dem in alkalischer Lösung auftretenden Komplex schien es notwendig, das Verhalten von Lösungen mit einem Weinsäure/Fe^{III}-Verhältnis in der Nähe von 3 zu studieren, wobei sich allerdings in verdünnten Lösungen gewisse Komplikationen durch Dissoziation und Hydrolyse ergaben.

Zur ersten Orientierung wurden drei Ansätze hergestellt, die bei einem Gesamtvolumen von je 30 ccm und einem Gehalt von 0,5 ccm $^m/_{10}$-$Fe(NO_3)_3$ 1,0 (*a*), 1,5 (*b*) und 2,0 (*c*) ccm m-Natrium-Tartrat zugesetzt erhielten. Die rein gelben Ansätze wurden hierauf mit je 2,0 ccm n-NaOH versetzt. Das Ergebnis war:

Lösung *a* bräunt sich fast momentan.
„ *b* bleibt einige Sekunden fast farblos, denn erfolgt ebenfalls zunehmende Braunfärbung.
„ *c* wird nur ganz allmählich braun.

Digitized by Google

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit etwas konzentrierteren Lösungen vom Gesamtvolumen 8 ccm erhalten; nur waren die Zeiten bis zum Auftreten der Bräunung in den analogen Ansätzen *b* und *c* gegenüber der ersten Reihe stark verlängert. Was die Braunfärbung selbst anbetrifft, so dürfte es sich wohl um geringe Mengen kolloiden $Fe(OH)_3$ handeln, wie sie auch beim Versetzen von Ferriweinsäure mit einem Überschuß an Alkali auftreten.

Wie man erkennt, tritt bei steigendem Quotienten Weinsäure/Fe^{III} in der Nähe von 3—4 eine auffallende Steigerung der Komplexbeständigkeit auf. Eindeutige Ergebnisse wurden jedoch erst mit Ansätzen höherer Konzentration erzielt, die bezogen auf Fe^{III} 0,1, 0,2 und 0,33 m waren. Bei einem Gesamtvolumen von 5,0, 2,5 und 1,5 ccm enthielten sie auf 0,5 ccm m-$Fe(NO_3)_3$ und 0,2 ccm 10 n-KOH derartig abgestufte Mengen 2 m-Natriumtartratlösung, daß die Tartrat/Fe^{III}-Verhältnisse von 2 bis 4 durchlaufen wurden. In der folgenden Tabelle sind die bei bestimmten Quotienten (*Q*) von Tartrat/Fe^{III} nach der Zugabe von KOH auftretenden Erscheinungen zusammengestellt.

Tabelle 6.

Q	0,1 m-Fe^{III}	0,2 m-Fe^{III}	0,33 m-Fe^{III}
2,0			
2,2			
2,4	sofort, jedoch in abnehmender Stärke auftretende Braunfärbung	abnehmende Braunfärbung	abnehmende Braunfärbung
2,6			
2,8			←→ Grünfärbung mit leichtem Stich ins Gelbe
3,0		←→	
3,2	←→	Grünfärbung mit minimalem Stich ins Gelbe	
3,4	Grünfärbung mit leichtem Stich ins Gelbe		reine Grünfärbung
3,6		reine Grünfärbung	
3,8	rein grüne Färbung		
4,0			

Der Unterschied zwischen der intensiven Braunfärbung und der leichten Grün- oder Gelbfärbung an den mit ←→

Digitized by Google

bezeichneten Stellen ist außerordentlich deutlich und läßt keinen Zweifel darüber, daß auch unter den vorliegenden Bedingungen, bei stärkster Zurückdrängung der Dissoziation auf 1 Fe-Atom 3 Moleküle Tartrat treffen, womit die Identität des in alkalischer Lösung auftretenden Komplexes mit dem unterhalb p_H 6 bei Tartratüberschuß nachgewiesenen wohl klargestellt ist.

Eine weitere Frage war die, ob die zur vollständigen Bildung des Komplexes notwendige Alkalimenge in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis zur Fe^{III}-Menge steht.

Zur Prüfung dieser Frage wurde die gleiche Fe^{III}-Menge mit einer bei den verschiedenen Verdünnungen zur vollständigen Komplexbildung eben ausreichenden Natriumtartratmenge versetzt und hierauf in den einzelnen Reihen verschiedener Konzentration die Menge des zugefügten Alkalis variiert. Bei einer bestimmten Alkalimenge verschwindet die Gelbfärbung und an ihre Stelle tritt reine Grünfärbung der Lösung. Die nachstehende Tabelle enthält außer den Angaben des Gesamtvolumens (in Kubikcentimeter) sowie der Mengen an $^m/_1$-$Fe(NO_3)_3$ und $^m/_1$-$Na_2\overline{T}$ das dem erstmaligen Auftreten reiner Grünfärbung entsprechende Verhältnis KOH/Fe^{III}.

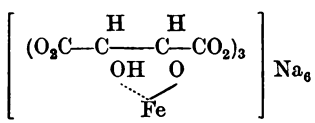
Tabelle 7.

Nummer	v	m-$Fe(NO_3)_3$	m-$Na_2\overline{T}$	KOH/Fe^{III}
1	1,5	0,5	1,6	3,2
2	1,65	0,5	2,0	2,8
3	15	0,5	7,5	3,0
4	30	0,5	15,0	3,2

Obwohl sich also die Konzentration des Komplexes in den untersuchten Lösungen ums 20fache ändert, bleibt doch das Verhältnis KOH/Fe^{III} konstant gleich 3. Eine vollständige Aufklärung über die Funktion dieses Alkalizusatzes für die Komplexbildung war jedoch erst durch Isolierung der reinen festen Verbindung zu erwarten. Dabei ergaben sich indes erhebliche Schwierigkeiten, einmal durch die enorm leichte Löslichkeit des Komplexes in Wasser, andererseits durch die Unmöglichkeit, den bei höherer Temperatur ohne Tartratüberschuß sich leicht unter Braunfärbung verändern-

Digitized by Google

den Komplex umzukrystallisieren. Immerhin ließ sich ein annähernd befriedigendes Resultat durch Alkoholfällung einer ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösung, die Na–Fe^{III}-Tartrat, Natriumtartrat und NaOH im Verhältnis von ungefähr 1 : 3 : 3 enthielt, erzielen. Dabei scheidet sich zunächst eine grünliche, ölige Phase ab, die durch längeres Verreiben mit größeren Mengen Alkohol in ein zart gelbgrünes Pulver übergeht. Die Bestimmung von Fe^{III} und Weinsäure erfolgte in der üblichen Weise (vgl. S. 247), das Alkali wurde nach dem Verglühen einer Probe acidimetrisch (mit Methylorange als Indikator) bestimmt. Auf diese Weise ergaben sich für das Verhältnis Na : Fe^{III} : Weinsäure die Werte 5,88 : 1,0 : 3,02, wonach sich die Konstitution des Komplexes eindeutig durch die Formel III



im Sinne einer (neutralisierten) *Tritartrato-Ferrisäure* mit koordinativ 6wertigem Eisen wiedergeben läßt. Mit dieser Formel findet auch das bei der Herstellung des Komplexes stets gefundene konstante Verhältnis $KOH/Fe^{III} = 3$ seine Erklärung; denn nach der Entstehungsgleichung

$$3C_2O_2H_4(CO_2Na)_2 + Fe(NO_3)_3 + 3NaOH = C_6O_6H_9Fe(CO_2)_6Na_6 + 3NaNO_3 + 3H_2O$$

müßten ohne den Alkalizusatz 3 Äquivalente Säure auftreten, die zu einer teilweisen Aufspaltung des Komplexes führen würden. Bei sehr großem Überschuß an Alkalitartrat, wie er bei den früheren colorimetrischen Versuchen (S. 255) zur Bestimmung der Komplexkonzentration und -dissoziation zur Anwendung kam, vermag dessen puffernde Wirkung die neutralisierende des freien Alkalis weitgehend zu ersetzen.

Der vollständigen und symmetrischen Absättigung aller Valenzkräfte des Eisenatoms an den Oxygruppen entspricht außer der geringen Lichtabsorption im sichtbaren Spektralgebiet die ungemein geringe Bereitschaft des Fe^{III}, als Ion abzudissoziieren, wovon früher (S. 254) bereits die Rede war

Digitized by Google

und wofür die Potentialmessungen des Schlußkapitels (S. 280) weitere quantitative Belege bringen.

Was die frühere Literatur der Fe^{III}-Weinsäurekomplexe anbelangt, so ist noch auf die Angabe Baudrans[1]) hinzuweisen, nach der aus Eisenhydroxyd und neutralem Alkalitartrat Verbindungen von der Zusammensetzung $Me_3^I Fe\bar{T}_3$ erhalten werden sollen. Allein diese Verbindungen sollen reingelb sein; zudem gelang es Rosenheim und Vogelsang[2]) trotz vielfach modifizierter Bedingungen nicht, diese wie auch mehrere andere von Baudran beschriebene Verbindungen wieder zu erhalten.

II. Der gemischte Fe^{II}—Fe^{III}-Komplex.

Versetzt man die alkalische Lösung der grünlichen Fe^{III}-Verbindung mit Ferrosalz, dann tritt eine intensiv smaragdgrüne Färbung, ähnlich derjenigen einer Chromisalzlösung, auf. Die gleiche Färbung wird intermediär bei der Autoxydation alkalischer Fe^{II}-Tartratlösungen beobachtet. Es liegt nahe, die intensiv grün gefärbte Verbindung, die das Eisen in seinen beiden Wertigkeitsstufen enthält, in Parallele mit dem Berliner Blau zu setzen, sie als das wenig dissoziierte Ferrosalz der Tritartrato-ferrisäure zu betrachten. Die Monotartratoferrisäure liefert keine derartig auffallende Verbindung. Trotz aller darauf gerichteten Bemühungen ist es bisher noch nicht gelungen, die Zusammensetzung der grünen Komplexverbindung exakt zu ermitteln. Ich begnüge mich deswegen damit, im folgenden einige charakteristische Versuche aus der großen Zahl der ausgeführten mitzuteilen.

Wegen der großen Luftempfindlichkeit des Fe^{II} in der alkalischen Tartratlösung wurden die Versuche in starkwandigen Reagenzgläsern, die mit Röhren zum Durchleiten von Stickstoff und mit einem kleinen Tropftrichter zum Einfließenlassen der Ferrosalzlösung versehen waren, ausgeführt.

Es wird zunächst eine Reihe wiedergegeben, in der bei konstanter Konzentration an Fe^{II}, Fe^{III} und NaOH die Menge des Na-Tartrats geändert wurde.

---

[1]) A. ch. [7] **19**, 560 (1900).
[2]) Anorg. Ch. **48**, 206 (1906).

Digitized by Google

Ansatz: 1,0 ccm $^{m}/_{10}$-$Fe(NO_3)_2$, 1,0 ccm $^{m}/_{10}$-$Fe(NO_3)_3$, 6,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH Bei einem Gesamtvolumen von je 15 ccm enthielten die Lösungen der Reihe nach: 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 m-$Na_2\overline{T}$. Als letztes wurde stets die $Fe(NO_3)_2$-Lösung zugegeben.

Die nachstehende Tabelle enthält Angaben über das Aussehen der Lösungen *vor* und *nach* der Zugabe des $Fe(NO_3)_2$.

Tabelle 8.

ccm $Na_2\overline{T}$	Vor	Nach
	Zugabe von $Fe(NO_3)_2$	
0,25	intensive Gelbbraunfärbung	braune Mißfarbe abnehmender Intensität
0,5	schwächere ,,	
0,75	Gelbfärbung	
1,0	schwach gelbgrüne Färbung	intensive Smaragdfärbung
1,25	schwache grünliche Färbung	Smaragdfärbung abnehmender Intensität
1,5		
2,0		
3,0		annähernd gleiche, schwache Grünfärbung
4,0		
5,0		

Die Zusammenstellung läßt deutlich erkennen, daß es eine gewisse optimale Tartratkonzentration für die Bildung des Mischkomplexes gibt. Bei zu geringer Tartratkonzentration fehlt es an der notwendigen Tritartratoferrisäure, bei zu hoher geht auch das Fe^{II} komplex in das Anion. Nur bei einer Tartratmenge, die gerade zur annähernd vollständigen Bindung des Fe^{III} ausreicht, das Fe^{II} jedoch im wesentlichen unbeeinflußt läßt, bildet sich die maximale Menge des grünen Mischkomplexes. Auf die Dauer ist dieser gegen die Einwirkung des Alkalis nicht beständig; im Verlaufe einiger Stunden scheiden sich aus den 7 ersten Lösungen grüne Flocken, offenbar ein durch geringe Mengen Fe^{III} verunreinigtes $Fe(OH)_2$ aus.

In der folgenden Versuchsreihe wurde bei konstantem Fe^{III}- und Tartratgehalt die Menge des zugesetzten Fe^{II}-salzes variiert.

Digitized by Google

Ansatz: 1,0 ccm $^{m}/_{10}$-$Fe(NO_3)_3$, 1,0 ccm m-$Na_2\bar{T}$, 10,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH. Bei 15 ccm Gesamtvolumen erhielten die Lösungen der Reihe nach an ccm $^{m}/_{10}$-$Fe(NO_3)_2$: 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0.

Tabelle 9.

ccm $Fe(NO_3)_2$	Die Lösung zeigt:	
0,5	Smaragdfärbung zunehmender Intensität.	
0,75		
1,0		
1,25	maximale Färbungsintensität	grüne Fällung nach 60′ noch nicht erfolgt.
1,5		grüne Fällung nach 8′
1,75		„ „ „ 3′
2,0		„ „ „ 2′

Der aus dem letzten Ansatz erhaltene Niederschlag wurde, da eine Filtration nicht möglich war, rasch abzentrifugiert, ohne Nachwaschen sofort in eisgekühlter Schwefelsäure gelöst und mit $KMnO_4$ titriert. Verbrauch 1,97 ccm $^{n}/_{10}$. Hierauf wurde in derselben Lösung das Fe^{III} jodometrisch bestimmt. Verbrauch an $^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$: 2,4 ccm. Weinsäure ist im Niederschlag nur in minimaler Menge, offenbar als adsorbierte Verunreinigung enthalten. Danach handelt es sich bei der grünen Fällung im wesentlichen um ein etwas verunreinigtes $Fe(OH)_2$.

Die Tatsache, daß das Maximum der Färbungsintensität bei einem Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnis von etwa 1,25 liegt, während gleichzeitig die Beständigkeit gegenüber der fällenden Wirkung des OH′ in der Nähe dieses Verhältnisses sich stark erhöht, spricht bis zu einem gewissen Grade dafür, daß der grünen Verbindung die Zusammensetzung $Fe^{II}_3\,[Fe^{III}\,\bar{T}_3]_2$ zukommt. Jedoch läßt sich die Möglichkeit, daß das Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnis in Wirklichkeit gleich 1 ist im Sinne der Formel $KFe^{II}\,[Fe^{III}\,\bar{T}_3]$, nicht mit Sicherheit ausschließen.

Vermindert man in der letzten Reihe die Alkalimenge auf 6 ccm $^{n}/_{10}$, so ändern sich die beobachteten Erscheinungen nicht wesentlich, das Maximum der Färbungsintensität sowie das erhebliche Ansteigen der Beständigkeit entspricht wieder dem Fe^{II}/Fe^{III}-Quotienten 1,25; bei einer Erhöhung der Alkalimenge auf das Anderthalbfache sinkt der „kritische Quotient“ auf 1,0.

Digitized by Google

Ansätze, in denen das Fe^{III} durch die äquivalente Menge Cr^{III} oder Al ersetzt war, zeigten weder intensive Färbung noch sonstige Anhaltspunkte für die Existenz analoger Mischkomplexe.

III. Die Ferro-Verbindungen.

An Verbindungen zwischen zweiwertigem Eisen und Weinsäure ist in der Literatur bisher nur das normale Ferrotartrat (FeT) mit Sicherheit bekannt. Meist durch Erhitzen von metallischem Eisen mit freier Weinsäure oder durch Umsetzung von $FeSO_4$- mit Alkalitartratlösung in der Hitze dargestellt, wird es als ein weißes, in Wasser schwer lösliches, krystallwasserfreies Pulver von mikrokrystalliner Struktur beschrieben.[1]) Diese Angaben ließen sich unter den genannten Versuchsbedingungen bestätigen.

Unter abgeänderten Bedingungen gelang es jedoch auch, ein gut krystalliertes, krystallwasserhaltiges Produkt zu erhalten. Mischt man bei Zimmertemperatur unter Stickstoff äquimolare Mengen von $^m/_5$-$FeSO_4$- und $^m/_5$-Na_2-Tartratlösung, dann scheiden sich im Verlauf einiger Stunden hellgrüne Krystallwarzen ab.

Die Analyse erfolgte in der Weise, daß in der schwefelsauren Lösung der Probe unter Eiskühlung zunächst mit $KMnO_4$ das Fe^{II}, und hierauf durch Behandlung mit $KMnO_4$ in heißer saurer und alkalischer Lösung die Weinsäure bestimmt wurde. Für den Quotienten Weinsäure/Fe^{II} ergab sich so der Wert 0,995, für die Fe^{II}-Menge 84,5 Proc. der für die wasserfreie Verbindung zu erwartenden Menge.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung $FeT.2H_2O$ (Fe = 85 Proc. der wasserfreien Verbindung). Das Krystallwasser ist offenbar durch Nebenvalenzkräfte des koordinativ vierwertigen Eisenatoms fest gebunden, denn es läßt sich nicht über $CaCl_2$, sondern erst über H_2SO_4 oder P_2O_5 vollständig entfernen. Die Autoxydierbarkeit der festen krystallisierten oder wasserfreien Verbindung ist im Gegensatz zum Verhalten der wäßrigen Lösung nur gering; nach dreiwöchigem Stehen an trockener Luft waren erst etwa 15 Proc. des Gesamteisens in der Fe^{III}-Form vorhanden. Ebenso ist die Wasserlöslichkeit

[1]) Dulk, A. 2, 62 (1832); Méhu, J. 1873, 569.

Digitized by Google

der Verbindung gering; die bei 18° gesättigte Lösung enthält $^1/_{200}$ Mol pro Liter. Die Lösung gibt alle normalen Reaktionen des Ferroions. In mäßig konzentrierter (etwa $^m/_1$-) Weinsäure- oder Alkalitartratlösung ist die Löslichkeit des $Fe\bar{T}$ nur unerheblich erhöht; die Bildung von Komplexen in irgendwie erheblicherem Ausmaß scheint hiernach unter den vorliegenden Bedingungen nicht in Betracht zu kommen. (Bezüglich quantitativer Angaben vgl. später S. 267.)

Steigert man bei dem Versuch der $Fe\bar{T}$-Darstellung die Tartratkonzentration erheblich gegenüber der Fe^{II}-Menge, so erhält man statt des blaßgrünen krystallinen Niederschlages rein weiße, undeutlich krystalline bis amorphe Fällungen.

In 5 Ansätzen, deren Endvolumen stets 10 ccm betrug, wurde bei Zimmertemperatur 1,0 ccm m-$FeSO_4$-Lösung unter Stickstoff mit der 1-, 2-, 4-, 8- und 16-fachen Äquivalentmenge Natriumtartrat versetzt. In den beiden ersten Lösungen entstanden krystalline, grünliche Niederschläge, die ganz offenbar aus reinem Ferrotartrat bestanden, in den übrigen Ansätzen wurden rein weiße Fällungen erhalten, deren amorpher Charakter mit steigender Tartratkonzentration bis zu gallertiger Beschaffenheit zunahm. Nach 2—5 Stunden wurden die Niederschläge abzentrifugiert, die beiden letzten einmal mit 5 ccm Wasser aufgerührt und nochmals zentrifugiert. Hierauf wurden die Zentrifugate in verdünnter H_2SO_4 gelöst und in der Lösung wie üblich Fe^{II} und Weinsäure titrimetrisch bestimmt. Die folgende Zusammenstellung enthält außer dem Ausgangsverhältnis $Na_2\bar{T}/Fe^{II}$ die Titrationswerte für Fe^{II} und Weinsäure in ccm $^m/_{10}$-$Na_2\bar{T}$, sowie das hieraus resultierende Verhältnis von Tartrat/Fe^{II} in der Verbindung.

Tabelle 10.

$Na_2\bar{T}/Fe^{II}$	Fe^{II}	$Na_2\bar{T}$	$Na_2\bar{T}/Fe^{II}$
1	5,85	5,80	0,99
2	4,46	4,45	1,0
4	4,97	10,88	2,09
8	3,04	6,34	2,08
16	5,36	11,84	2,19

Nach den obigen Daten steht es außer Zweifel, daß in der amorphen, weißen Substanz Fe^{II} und Weinsäure im Verhältnis 1 : 2 enthalten sind. Die etwas zu hohen Weinsäurewerte, namentlich im letzten Ansatz erklären sich zwang-

Digitized by Google

los durch die nicht ganz vollständige Entfernung adsorbierten Alkalitartrats, die aber wegen des notwendigen raschen Arbeitens sowie aus einem weiter unten noch zu erwähnenden Grunde nicht wohl besser möglich war.

Der vierte der in Tab. 10 gegebenen Ansätze wurde nochmals wiederholt und der durch besonders intensives Zentrifugieren von der Mutterlauge möglichst befreite Niederschlag im Exsiccator über $CaCl_2$ zur Gewichtskonstanz gebracht. Das erhaltene weiße Pulver mit einem leichten Stich ins Grüne wurde analysiert und zwar wurde die Weinsäure in der einen Probe in der üblichen Weise, Eisen und Natrium in einer zweiten Probe bestimmt. Hierzu wurde der Glührückstand der Substanz mit heißem Wasser extrahiert und in der Lösung das Alkali durch Titration mit HCl bestimmt, während das Eisen als Fe_2O_3 zur Wägung gebracht wurde.

Für das Verhältnis $Na : Fe^{II} :$ Tartrat ergaben sich so die Werte 1,98 : 1 : 1,99, was unter Berücksichtigung von wiederum 2 Molekülen Krystallwasser zur Formel $Na_2Fe\bar{T}_2.2H_2O$ führt.

Die Verbindung ist merkwürdigerweise im festen Zustand gegen Luftsauerstoff erheblich beständiger als $FeT.2H_2O$, da innerhalb 3 Wochen sich kaum 3 Proc. des Fe^{II} zu Fe^{III} oxydierten.

Die wäßrige Lösung der Verbindung gibt sofort alle Reaktionen des Ferroions, so daß also die Komplexnatur nur wenig ausgeprägt ist. Beim Versuch, die Löslichkeit der Verbindung in reinem Wasser von 18° zu bestimmen, zeigten sich gewisse Erscheinungen, die ebenfalls auf sehr geringe Stabilität des Komplexes hinwiesen. Schüttelt man Na_2FeT_2 unter Stickstoff mit Wasser von 18°, so ergeben Löslichkeitsbestimmungen zwischen 2 und 30 Minuten Schütteldauer zwar einen annähernd konstanten Gehalt der Lösung von 0,065 Mol/Liter, wonach also die molare Löslichkeit rund 13mal größer ist als die des $Fe\bar{T}$. Allein bei länger ausgedehnter Schüttelzeit sinkt die Löslichkeit (bestimmt durch Titration des Fe^{II}) stark, um nach mehreren Stunden Werte zu erreichen, die nur noch unerheblich über derjenigen des $Fe\bar{T}$ liegen. Zugleich verändert sich das Aussehen der festen Phase, indem die anfängliche milchige Trübung allmählich in ein derb krystallines Pulver übergeht. Dabei ist das Verhältnis Tartrat/Fe^{II} in der Lösung längst nicht mehr 2,

Digitized by Google

sondern ganz erheblich größer. All diese Erscheinungen sprechen dafür, daß die Verbindung Na_2FeT_2 durch Wasser in FeT und Na_2T gespalten wird und daß andererseits ihre Bildung (S. 264) nur durch hohe Konzentration der reagierenden Ausgangsstoffe und namentlich großen Überschuß an Alkalitartrat erzwungen werden kann.

Es lag nahe, unter phasentheoretisch einwandfreien Bedingungen das Gleichgewicht in derartigen Lösungen von FeT und Na_2FeT und damit die Zerfallskonstante der letzteren Verbindung zu ermitteln. Der Weg dazu war die Bestimmung der Löslichkeitserhöhung von FeT durch Alkalitartratzusatz.

Bei 18° wurden je 40 ccm Na_2T-Lösung von verschiedenem Gehalt mit einem Überschuß an frisch hergestelltem $FeT.2H_2O$ unter Stickstoff 18 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde unter einer Ligroinschicht abzentrifugiert und in 30 ccm abpipettierter Lösung nach dem Einfließenlassen in 300 ccm einer eisgekühlten Lösung von 2 g krystallisierten $MnSO_4$[1]) und 10 ccm konz. H_2SO_4 mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ des Fe^{II} bestimmt, wobei der genaue Endpunkt unter Zuhilfenahme einer Vergleichlösung zur Bestimmung des überschüssigen $KMnO_4$ ermittelt wurde. Die Berechnung der Dissoziationskonstante des Komplexes erfolgte nach der Gleichung

$$\frac{[FeT][Na_2T - Na_2FeT_2]}{[Na_2FeT_2]} = K,$$

worin für [FeT] die Löslichkeit des *undissoziierten* FeT eingesetzt wurde, die sich aus der Gesamtlöslichkeit (0,005 m.) und dem Dissoziationsgrad von 36 Proc. (S. 270) zu 0,00315 m. ergab. $[Na_2T - Na_2FeT_2]$ ist innerhalb der Fehlergrenze gleich der gesamten eingesetzten Na_2T-Konzentration und $[Na_2FeT_2]$ berechnet sich leicht aus der Differenz der molaren Löslichkeiten des undissoziierten FeT in Wasser und der betreffenden Tartratlösung.[2])

Die nachstehende Tabelle enthält außer den Fe^{II}-Titrationswerten für 30 ccm Lösung die Konzentrationsangaben für die einzelnen Gleichgewichtskomponenten sowie die daraus berechnete Zerfallskonstante K.

---

[1]) Um die gleichzeitige Oxydation des Tartrats hintanzuhalten.

[2]) Bereits in 0,03 m-Na_2T-Lösung ist übrigens die Dissoziation von FeT praktisch vollständig zurückgedrängt (vgl. S. 270).

Digitized by Google

Tabelle 11.

$[Na_2\bar{T}]$	ccm $^m/10$-Fe^{II}	$[Fe\bar{T}]$	$[Na_2Fe\bar{T}_2]$	K
0	[0,95]	[0,00315]	—	—
0,0625	1,15	„	0,00067	0,29
0,125	1,42	„	0,00156	0,25
0,25	1,90	„	0,00315	0,25
0,375	2,22	„	0,00421	0,28
0,5	2,40	„	0,00481	0,33
0,75	3,10	„	0,00713	0,33

Die Konstanz von K ist befriedigend. Die Tabelle zeigt ferner die außerordentliche Labilität der Komplexverbindung in wäßriger Lösung. Es bedarf eines 80fachen Überschusses von Alkalitartrat um eine dem gelösten $Fe\bar{T}$ äquivalente Menge von $Na_2Fe\bar{T}_2$ in die Lösung zu bekommen und selbst bei 240fachem Überschuß an $Na_2\bar{T}$ ist nur etwas über die doppelte Menge an komplexem Tartrat gebildet. Zum Vergleich sei angeführt daß die entsprechende Zerfallskonstante des Kaliumferrooxalats (K_2FeOx_2) nach R. Abegg und H. Schäfer[1]) etwa 0,0014 (bei 25°) ist. Bei einem Ansatz, der hinsichtlich der Konzentration dem letzten unserer Tab. 11 entsprach, ging dort rund $^1/_3$ des vorhandenen Alkalioxalats in den Komplex ein.

Vergleicht man die hier geschilderten Verhältnisse mit den Konzentrations- und Aciditätsbedingungen der Versuche von H. Wieland und W. Franke über die Autoxydation im System Fe^{II}-Weinsäure[2]), so erkennt man, daß unter den dort gewählten Bedingungen und gerade in den Ansätzen maximaler Aktivierung neben kleineren bis verschwindenden Konzentrationen an Alkaliferrotartrat das normale $Fe\bar{T}$ als die wichtigste „komplexe" Verbindung zwischen Fe^{II} und Weinsäure in Betracht kommt. Der Begriff der komplexen Bindung des Eisens an das Substratmolekül, der dort als Voraussetzung einer aktivierenden Funktion des Fe^{II} angesehen wird, muß also demnach im weitesten Sinne gefaßt

[1]) Anorg. Ch. 45, 293 (1905).
[2]) A. 457, 25 (1927); 464, 117 (1928).

Digitized by Google

werden. Immerhin ist, solange das Fe^{II} nicht als Ion abdissoziiert ist, eine derartige Aktivierung des Substratmoleküls etwa durch nebenvalenzmäßige Betätigung des Eisenatoms gut vorstellbar.

Es schien daher von Interesse, die Dissoziationsverhältnisse des $Fe\bar{T}$ in reinem Zustande sowohl wie auch bei Gegenwart eines Überschusses von Weinsäure oder Tartrat sowie ferner unter geänderten Bedingungen der Acidität zu untersuchen. Als gangbarer Weg hierzu erwies sich die Kombination von Leitfähigkeits- und elektrometrischer p_H-Bestimmung, wobei infolge der Sauerstoffempfindlichkeit der untersuchten Lösungen stets unter Durchströmung mit einem indifferenten Gas (Stickstoff oder Wasserstoff) gearbeitet werden mußte. Sämtliche Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

Zunächst seien die Leitfähigkeitsdaten für reine $Fe\bar{T}$-Lösungen wiedergegeben, wobei von einer bei 18° gesättigten Lösung ausgegangen wurde. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte mehrerer, befriedigend übereinstimmender Parallelversuche; es bedeutet v die Verdünnung in Litern, p_H die elektrometrisch bestimmte Acidität, μ die molekulare Leitfähigkeit, $\alpha_{Fe\bar{T}}$ der mit einem Grenzwert μ_∞ von 203[1]) bestimmte Dissoziationsgrad der Lösung, dem zum Vergleich der entsprechende Dissoziationsgrad einer $FeSO_4$-Lösung (α_{FeSO_4}) gegenübergestellt wurde.

Tabelle 12.

v	p_H	μ	$\alpha_{Fe\bar{T}}$	α_{FeSO_4}
200	5,9	71,7	0,35	0,65
400	5,7	89,1	0,44	0,75
800	5,7	104,0	0,51	0,84
1600	5,7	119,0	0,59	0,93
3200	5,6	132,4	0,65	ca. 1
6400	5,6	144,3	0,71	„ 1
12800	—	164,5	0,81	„ 1

Ein Vergleich der Dissoziationsgrade von $Fe\bar{T}$ und $FeSO_4$ bei gleicher Verdünnung zeigt die auffallend geringe Ioni-

[1]) Unter Zugrundelegung der Werte 46 (M. 36, 751 [1915]) bzw. 55,5 (Ph. Ch. 110, 420 [1924]) für die Äquivalentleitfähigkeit von $Fe^{\cdot\cdot}$ bzw. $C_4H_4O_6^{--}$.

Digitized by Google

sation des ersteren, die in $^{m}/_{200}$-Lösung erst etwa $^{1}/_{3}$ der gelösten Verbindung erfaßt hat. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei den von R. Scholder[1]) untersuchten Oxalaten zweiwertiger Metalle, unter denen beispeilsweise das Ferrooxalat sogar in $^{m}/_{2000}$-Lösung erst zu einem Drittel dissoziiert ist. Scholder führt diese Erscheinung auf Selbstkomplexbildung dieser Oxalate zurück, wonach also z. B. das Ferrooxalat als Ferrosalz einer komplexen Ferrooxalsäure aufzufassen und auch in Lösung in diesem Zustand befindlich anzunehmen wäre. Bei zunehmender Verdünnung erfolgt nun außer normaler Dissoziation des Ferrokations auch noch allmähliche Aufspaltung des komplexen Anions, die in der starken Zunahme von α zum Ausdruck kommt. Von den prinzipiell in Betracht kommenden komplexen Anionen läßt sich nun der einfachste Typus $[Me^{II}S_2]^{--}$ (S zweibasischer Säurerest) nach den früheren Angaben über Komplexfestigkeit (S. 267) sowohl für das Ferro-Tartrat als für das Oxalat selbst in ihren gesättigten Lösungen mit Sicherheit ausschließen. Ferner ist die Annahme Scholders, daß mehrkernige komplexe Anionen z. B. $[Me_5^{II}O_6]^{--}$ in derartig verdünnten Lösungen beständig sein könnten, sehr unwahrscheinlich und durch nichts bewiesen.[2]) Es bleibt nichts anderes übrig, als die geringe Dissoziation als eine Eigenschaft dieser Verbindungen selbst hinzunehmen, als einen Übergang von der rein salzartigen Bindung des Metalls zu einer mehr homöopolaren aufzufassen, der wohl sicher mit der Nebenvalenzbetätigung des Schwermetallatoms im Zusammenhang steht.

Als Nächstes wurde der Einfluß von überschüssigen $Na_2\bar{T}$ auf die Dissoziation des $Fe\bar{T}$ untersucht.

Hierzu wurde eine $^{m}/_{200}$-$Fe\bar{T}$-Lösung aus einer Mikrobürette mit steigenden Mengen einer konzentrierten $Na_2\bar{T}$-Lösung versetzt und nach

---

[1]) B. **60**, 1510, 1525 (1927).

[2]) Das Argument Scholders, daß die schwerlösliche Verbindung $5BaC_2O_4$, $K_2C_2O_4.4H_2O$, die übrigens ohne Analogon bei den Schwermetallen ist, sich unverändert mit kaltem Wasser auswaschen läßt, sagt nichts aus über den Zustand, in dem sich die Verbindung in ihrer sehr verdünnten wäßrigen Lösung befindet.

Digitized by Google

jedem Zusatz wieder die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die maximale Volumvermehrung betrug dabei nur etwa 2 Proc. Hierauf wurde unter denselben Bedingungen die Leitfähigkeit von Natriumtartrat allein bestimmt. Da die Bildung des Komplexes Na_2FeT_2 in störendem Ausmaße nach S. 267 nicht in Frage kam, entsprach die Differenz beider Leitfähigkeitswerte direkt der Leitfähigkeit des FeT, aus der sich dessen Dissoziationsgrad ohne weiteres ermitteln ließ. Die geringe p_H-Erhöhung, die mit dem Na_2T-Zusatz verbunden ist und die ihrerseits eine minimale Leitfähigkeitsverminderung verursacht, kommt nach einer Überschlagsrechnung als Fehlerquelle nicht in Frage. In der Tab. 13 ist unter $[Na_2T]$ die Konzentration des Alkalitartrats, in der folgenden Spalte das p_H der Lösung von $FeT + Na_2T$, unter $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung, unter $\varkappa'$ diejenige des Na_2T allein verzeichnet. Aus dem Quotienten $\frac{\varkappa - \varkappa'}{\varkappa_0} \cdot \alpha_0$, worin sich $\varkappa_0$ und α_0 auf die reine FeT-Lösung beziehen, wird der Dissoziationsgrad α des FeT berechnet.

Tabelle 13.

$[Na_2T]$	p_H	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa' \cdot 10^4$	$(\varkappa - \varkappa') \cdot 10^4$	α
0	5,5	3,67	—	3,67	0,36
0,0025	5,6	6,55	3,92	2,63	0,26
0,005	5,7	9,72	7,61	2,11	0,21
0,01	5,8	16,00	14,50	1,50	0,15
0,02	5,9	28,43	27,63	0,80	0,08
0,04	5,9	51,20	51,30	[− 0,1]	0

Wie sich der Tabelle entnehmen läßt, bewirken schon relativ kleine Konzentrationen an Alkalitartrat weitgehende Zurückdrängung der Dissoziation des FeT, so daß bereits bei einem etwa 6—8fachen Überschuß an Alkalitartrat die Ionenspaltung praktisch vollständig gehemmt ist.

Nun wurden in den Autoxydationsversuchen von Wieland und Franke bei gleicher und höherer Fe^{II}-Konzentration ($^m/_{200}$ — $^m/_{40}$) im allgemeinen erheblich größere Überschüsse an Tartrat (10—80fach, in den meisten Ansätzen 50fach) zur Anwendung gebracht. In derartigen Ansätzen kann also, wenigstens soweit sie sich auf das obige, vom optimalen (p_H 4—5) nicht sehr weit entfernte p_H-Bereich beziehen, von einer meßbaren $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration nicht mehr die Rede sein. Eine Überschlagsrechung für den am meisten

Digitized by Google

benutzten Ansatz (0,005 m-Fe^{II}, 0,25 m-Tartrat) ergab, daß im genannten p_H-Gebiet bei Abwesenheit von $Fe\bar{T}$ als Bodenkörper (der tatsächlich, schon wegen der erheblichen Übersättigung auch in viel konzentrierteren Lösungen, nie beobachtet wurde) die größere Hälfte des Eisens (0,0027 m.) als $Fe\bar{T}$, die kleinere (0,0023 m.) als $Na_2Fe\bar{T}_2$ in der Lösung vorhanden ist.

Wichtiger, jedoch methodisch schwieriger war die Beantwortung der Frage, wie sich die Verhältnisse wohl im etwas stärker sauren, also im optimalen Gebiet und darunter, gestalten. Der Einfachheit halber wurden zunächst die Dissoziationsverhältnisse einer $^m/_{200}$-Ferro-Bitartratlösung (p_H 3,4) untersucht, die durch Zugabe eines Äquivalents Weinsäure zu einer gesättigten $Fe\bar{T}$-Lösung erhalten wurde. Bei der Auswertung der Leitfähigkeitsdaten ergaben sich gewisse Komplikationen dadurch, daß ja nicht nur die Dissoziation des $Fe\,H\bar{T})_2$ in Ferroion und saures Tartration, sondern auch die Abspaltung des Wasserstoffions aus dem letzteren einen mit der Verdünnung stark ansteigenden Anteil zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt. Diesem letzteren Umstande wurde in der Weise Rechnung getragen, daß von der gesamten spezifischen Leitfähigkeit des $Fe(H\bar{T})_2$ die des Wasserstoffions, die sich leicht aus dem Wert der elektrometrischen p_H-Bestimmung berechnen läßt[1]), abgezogen wurde. Eine gewisse Unsicherheit besteht bei der schließlichen Berechnung von α hinsichtlich der Grenzleitfähigkeit μ_∞ des $Fe(H\bar{T})_2$, die sich für die Dissoziation in $Fe^{\cdot\cdot} + 2H\bar{T}'$ zu 154 berechnen würde.[2]) Nun stammt ja das abgespaltene $H^\cdot$ sicher zum größeren Teil aus noch nicht dissoziierten $H\bar{T}$-Gruppen, zum kleineren aus $H\bar{T}$-Ionen. Das obige einfache Dissoziationsschema genügt also nicht völlig, wahrscheinlich wäre für μ_∞ ein etwas höherer, mit wachsender Verdünnung steigender Wert einzusetzen, wonach die mit $\mu_\infty = 154$ berechneten Dissoziationsgrade wohl als Maximalwerte aufzufassen wären.

[1]) $\varkappa_{H^\cdot} = \frac{315.[H^\cdot]}{1000}$ für 18°.

[2]) Mit den Molekularleitfähigkeiten 92 für $Fe^{\cdot\cdot}$ und 31 für $H\bar{T}'$ ermittelt.

Digitized by Google

Die Bezeichnungen v, $\varkappa$, p_H und $\varkappa_H$ in der nächsten Tabelle erklären sich von selbst, $\alpha_{H'}$ ist der Dissoziationsgrad des H', bezogen auf die gesamte $H\bar{T}$-Konzentration; aus $(\varkappa - \varkappa_{H'})\,v$ berechnet sich schließlich die molekulare Leitfähigkeit μ und der Dissoziationsgrad α. Die letzten Werte der Tabelle dürften wegen der Kleinheit der Differenzen $\varkappa - \varkappa_H$ nicht mehr genau sein.

Tabelle 14.

v	$\varkappa \cdot 10^4$	p_H	$\alpha_{H'}$	$\varkappa_{H'} \cdot 10^4$	$(\varkappa - \varkappa_{H'}) \cdot 10^4$	μ	α
200 ($Fe\bar{T}$)	3,62	5,24	—	0,02	3,60	[72]	[0,35]
200 ($Fe[HT]_2$)	5,52	3,43	0,038	1,17	4,35	87,1	0,57
400	3,43	3,52	0,060	0,95	2,48	99,2	0,64
800	2,14	3,61	0,098	0,77	1,37	109,5	0,71
1600	1,34	3,72	0,155	0,61	0,73	117,0	0,76
3200	0,84	3,84	0,233	0,46	0,38	121,5	0,79

Die Tabelle liefert das bemerkenswerte Ergebnis, daß in einer $^m/_{200}$-$Fe(HT)_2$-Lösung von p_H 3,4, also unter Bedingungen, die von den für die Autoxydation optimalen bereits wieder erheblich entfernt sind, die Dissoziation erst etwa zur guten Hälfte vor sich gegangen ist. Da die Dissoziation derartiger ternärer Verbindungen im allgemeinen stufenweise erfolgt, so bedeutet dies, daß noch ein erheblich größerer Bruchteil des Fe^{II} in Form des Ions $Fe(H\bar{T})^{\cdot}$ in direkter, wenn auch wohl weniger aktiver Bindung an den Tartratrest vorliegen kann.

Eine weitere Reihe befaßte sich mit dem Dissoziationszustand von Lösungen, die $Fe\bar{T}$ und $Fe(H\bar{T})_2$ bzw. $Fe(H\bar{T})_2$ und freie Weinsäure im Gemisch enthielten.

Das Rechnungsverfahren war im Prinzip das gleiche wie oben; bei Gemischen von $Fe\bar{T}$ und $Fe(H\bar{T})_2$ wurde wieder von $\varkappa$ die Leitfähigkeit des H', $\varkappa_{H'}$, in Abzug gebracht, bei Gemischen von $Fe(H\bar{T})_2$ und $H_2\bar{T}$ außerdem die Leitfähigkeit $\varkappa_{\Delta H\bar{T}'}$ des $H\bar{T}'$, das über den Gehalt des $Fe(H\bar{T})_2$ hinaus vorhanden ist, was einem Wert von ungefähr 10 Proc. der entsprechenden H'-Leitfähigkeit entspricht. Zur Berechnung von α wurden die molekularen Grenzleitfähigkeiten von $Fe\bar{T}$ und $Fe(H\bar{T})_2$ in die den vorhandenen Konzentrationen entsprechenden spezifischen Grenzleitfähigkeiten $\varkappa_{\infty Fe\bar{T}}$ und $\varkappa_{\infty Fe(H\bar{T})_2}$ umgerechnet. Der Quotient $\dfrac{\varkappa - (\varkappa_{H'} + \varkappa_{\Delta H\bar{T}'})}{\varkappa_{\infty Fe\bar{T}} + \varkappa_{\infty Fe(H\bar{T})_2}}$ ergibt den (mittleren) Dissoziationsgrad α,

Digitized by Google

der allerdings nichts über den speziellen Dissoziationszustand jeder der beiden Komponenten aussagt.

Tabelle 15.

$[H_2\bar{T}]$	$\varkappa \cdot 10^4$	p_H	$\varkappa_H \cdot 10^4$	$\varkappa_{H\bar{T}'} \cdot 10^4$	$\varkappa - (\varkappa_{H'} + \varkappa_{H\bar{T}'}) \cdot 10^4$	$\varkappa_{\infty Fe\bar{T}} \cdot 10^4$	$\varkappa_{\infty Fe(H\bar{T})_2} \cdot 10^4$	α
0	3,67	5,36	0,01	—	3,66	10,15	—	0,36
0,00125	4,05	4,14	0,23	—	3,82	7,62	1,93	0,40
0,00250	4,49	3,80	0,50	—	3,99	5,08	3,85	0,45
0,00375	4,96	3,57	0,80	—	4,16	2,54	5,78	0,50
0,00500	5,63	3,42	1,19	—	4,44	—	7,70	0,58
0,01	7,54	3,02	2,98	0,18	4,38	—	7,70	0,57
0,02	10,62	2,69	6,40	0,52	3,70	—	7,70	0,48
0,04	15,36	2,47	10,79	0,96	3,61	—	7,70	0,47
0,06	19,90	2,32	15,22	1,40	3,28	--	7,70	0,43

Die Tabelle läßt erkennen, wie beim allmählichen Übergang von $Fe\bar{T}$ zum $Fe(H\bar{T})_2$ die Dissoziation bis zu einem Maximalwert ansteigt. Bei weiterem Zusatz an Weinsäure wird die aufspaltende Wirkung des $H^{\cdot}$ durch die komplexbildende der erhöhten Weinsäuremenge kompensiert und schließlich überwiegt sogar die letztere. Daß diese Deutung der Versuchsdaten wohl richtig ist, bestätigt das Ergebnis zweier weiterer Versuche, bei denen eine $^m/_{200}$-$Fe\bar{T}$-Lösung mit der äquivalenten und doppeltäquivalenten Menge HCl versetzt wurde (p_H 2,64 und 2,00). In beiden Fällen ergab sich, daß die gemessene Leitfähigkeit sich innerhalb der Fehlergrenzen zusammensetzen läßt aus derjenigen einer gleich konzentrierten $FeCl_2$- + Weinsäure- (bzw. im 2. Falle Weinsäure- + HCl)-Lösung. Unter diesen Bedingungen, wo also die dissoziationshindernde Wirkung des Weinsäureüberschusses fehlt, ist bei einem p_H, das im Versuch der Tab. 15 einer kaum 50-proc. Dissoziation entspricht, bereits vollständige Aufspaltung des $Fe\bar{T}$ eingetreten.

In den früheren Autoxydationsversuchen, in denen ja meist beträchtlich größere Überschüsse an Weinsäure bzw.

Digitized by Google

Weinsäure + Tartrat (vgl. S. 270) zur Anwendung kamen, waren die Bedingungen für das Auftreten undissoziierter Fe^{II}-Verbindung im allgemeinen noch erheblich günstiger. Freilich muß man dabei bedenken, daß ein gleicher Dissoziationsgrad bei den einzelnen Fe^{II}-Verbindungen für die spezifische, katalytische (oxydatische, peroxydatische, katalatische) Wirksamkeit des Fe^{II} sicher nicht das gleiche bedeutet, vielmehr dürfte die Aktivierungsfähigkeit des Fe^{II} gegenüber dem Substrat in der Reihenfolge $Na_2Fe\bar{T}_2$, $Fe\bar{T}$, $Fe(H\bar{T})_2$ und $Fe(H\bar{T})^{\cdot}$ ganz wesentlich abnehmen. Was hier bewiesen werden sollte, war nur die bisweilen[1]) angezweifelte Annahme, daß unter Bedingungen, unter denen aktivierende Wirkung des Fe^{II} beobachtet wurde, stets auch komplexe oder (im weiteren Sinne) komplexartige Bindung des Fe^{II} an das Substrat vorlag.

Zuletzt sei noch kurz auf eine Fe^{II}-Weinsäureverbindung eingegangen, die nur im alkalischen Gebiet, wo das Fe^{II} sich so rasch autoxydiert, daß nur geringe oxydatische Wirkung gegenüber der Weinsäure zustande kommt, existenzfähig ist, die aber infolge ihrer Analogie mit dem früher besprochenen schwachgrünen Fe^{III}-Komplex von Interesse ist.

Versetzt man eine Suspension von $Fe\bar{T}$ oder $Na_2Fe\bar{T}_2$ mit Alkali, so entsteht bei peinlichstem Luftausschluß eine nur schwach grüngefärbte Lösung, die mit den geringsten Spuren von Sauerstoff unter intensiver Smaragdfärbung, zweifellos von der Entstehung des Fe^{II}–Fe^{III}-Mischkomplexes herrührend, reagiert. Die Zusammensetzung des in der grünlichen, alkalischen Lösung vorhandenen Fe^{II}-Komplexes wurde in ähnlicher Weise wie früher (S. 257) die des grünlichen Fe^{III}-Komplexes zu ermitteln versucht, wobei im vorliegen-Falle nicht Farbänderungen, sondern Löslichkeitsunterschiede als Indikator der Komplexbildung herangezogen wurden. Von den zahlreichen ausgeführten Versuchsreihen sollen hier nur wenige, charakteristische wiedergegeben werden, in denen teils die Tartratkonzentration bei konstanter Alkalimenge,

[1]) Vgl. St. Goldschmidt, B. 61, 225 (1928).

Digitized by Google

teils die Alkalikonzentration bei konstanter Tartratmenge variiert wurde.

Bei einem Endvolumen von 2,5 ccm wurden zunächst 0,5 ccm 2 m-$FeSO_4$-Lösung mit 0,5—1,3 ccm 2 m-$Na_2\bar{T}$-Lösung (abgestuft nach 0,1 ccm) versetzt, wobei die Lösungen selbstverständlich dauernd von reinstem Stickstoff durchströmt wurden. In den drei ersten Ansätzen (0,5—0,7 ccm $Na_2\bar{T}$) entstanden deutlich krystalline Niederschläge, alle folgenden erstarrten zu einer gallertigen, reinweißen Masse. Nach 30 Minuten wurden zu jedem Ansatz 0,55 ccm 2 n-NaOH + 0,45 ccm Wasser gegeben und unter Stickstoff jeweils 5 Minuten geschüttelt, wobei sich ein größerer oder kleinerer Teil des Niederschlags auflöst. Dann wurde wegen der enormen Autoxydierbarkeit der Lösungen möglichst rasch zentrifugiert und nach dem Abtupfen der letzten Flüssigkeitsreste ohne Nachwaschen das Fe^{II} im Zentrifugat titrimetrisch bestimmt.

Die nachstehende Tabelle enthält außer den Angaben über die Zusammensetzung der Ansätze (in ccm 2 m-Lösungen) die Titrationswerte der Fe^{II}-Niederschläge (ebenfalls in ccm 2 m-Lösungen).

Tabelle 16.

$FeSO_4$	$Na_2\bar{T}$	NaOH	$Na_2\bar{T}/FeSO_4$	Fe^{II}-Niederschl.
0,5	0,5	0,55	1,0	0,38
0,5	0,6	0,55	1,2	0,38
0,5	0,7	0,55	1,4	0,35
0,5	0,8	0,55	1,6	0,31
0,5	0,9	0,55	1,8	0,22
0,5	1,0	0,55	2,0	0,13
0,5	1,1	0,55	2,2	0,055
0,5	1,2	0,55	2,4	0,01
0,5	1,3	0,55	2,6	0,02

Schon dem Augenschein nach zeigte sich in den Lösungen bei dem Ansatz mit einem $Na_2\bar{T}/FeSO_4$-Wert von 2,2 eine deutliche Grenze, die durch die quantitativen Niederschlagsanalysen bestätigt wurde. Oberhalb dieser Grenze waren praktisch klare Lösungen entstanden, während unterhalb derselben die charakteristisch schmutzig-grünlichen Niederschläge eines basischen Fe^{II}-Tartrats (vgl. später S. 276) auftraten. Da auch in anderen Versuchen für diesen Umschlag nur wenig abweichende $Na_2\bar{T}/Fe^{II}$-Verhältnisse (2,0—2,3)

Digitized by Google

erhalten wurden, so scheint die Tatsache, daß sich auch der in alkalischer Lösung befindliche Komplex von der Verbindung $Na_2Fe\bar{T}_2$ ableitet, erwiesen.

Um einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der basischen schmutziggrünen Niederschläge, die unter dem Einfluß des Alkalis aus den neutralen Fe^{II}-Tartraten entstehen, zu gewinnen, wurde der sechste der vorstehenden Ansätze (mit 1,0 ccm 2 m-$Na_2\bar{T}$) wiederholt. Der abzentrifugierte Niederschlag wurde mit 5 ccm Wasser unter Stickstoff gewaschen und nach nochmaligem Zentrifugieren auf Fe^{II} und Weinsäure analysiert. Für den Quotienten Weinsäure/Fe^{II} ergab sich ein Wert von 0,685, ein gesonderter Versuch erwies die Alkalifreiheit des Niederschlags. Der gefundene Wert liegt in nächster Nähe des Wertes 0,667, der sich für eine Verbindung der Zusammensetzung 2 Weinsäure : 3 Fe^{II} etwa von der Konstitution $\dot{\bar{T}}.Fe.O.Fe.\dot{\bar{T}}$[1]) berechnen würde.

Führt man die Versuche mit Variation der Tartratmenge bei größerer Verdünnung aus, so sind die Ergebnisse infolge stärkerer Hydrolyse und Dissoziation des Komplexes weniger scharf, ähnlich wie dies ja früher am analogen Fall des grünlichen Fe^{III}-Komplexes schon beobachtet wurde. Es sei hier nur eine Reihe wiedergegeben, deren Ansätze auf 15 ccm Gesamtvolumen stets 2,5 ccm $^m/_{10}$-$Fe(NO_3)_2$ und 2,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH enthielten; die $Na_2\bar{T}$-Menge variierte zwischen 4,0 und 7,5 ccm $^m/_{10}$. Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen, wie sie an Lösungen von bestimmtem Tartrat/Fe^{II}-Verhältnis nach Zugabe des Alkalis gemacht wurden.

Tabelle 17.

$Na_2\bar{T}/Fe^{II}$	Die Lösung
1,6, 1,8, 2,0	trübt sich sofort
2,2	bleibt 2—3′ klar, dann deutliche, aber sehr schwache Trübung
2,4	bleibt 5—6′ klar, dann minimale Trübung.

[1]) In Wernerscher Formulierung wohl als $\left[Fe_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Fe\right]\bar{T}_2$ aufzufassen; wahrscheinlich enthält das Kation noch Wasser.

Digitized by Google

Auch hier zeigt sich deutlich eine Unstetigkeit im Verhalten der Lösungen in der Nähe des $Na_2\bar{T}/Fe^{II}$-Quotienten 2. Der die Trübung verursachende grünlichweiße, amorphe Körper wurde auch in diesem Falle analysiert und zwar diente zur Analyse der aus der dritten Lösung ($Q = 2{,}0$) nach einer Stunde abgeschiedene Niederschlag. Für das Verhältnis Weinsäure/Fe^{II} wurden in zwei verschiedenen Proben die Werte 0,52 und 0,53 erhalten, ebenso war auch dieser Körper alkalifrei. Danach dürfte ihm wohl die Zusammensetzung $\bar{T}\begin{matrix}\diagup \text{FeOFe} \diagdown \\ \diagdown \text{FeOFe} \diagup\end{matrix}\bar{T}$[1]) zukommen.

Schließlich war noch die Frage zu beantworten, ob auch im Falle dieses löslichen Fe^{II}-Komplexes die erforderliche Alkalimenge in einem stöchiometrischen Verhältnis zur Fe^{II}- und zur Tartratmenge steht. Die beiden folgenden Versuchsreihen bringen die Beantwortung dieser Frage. Der Ansatz der ersten Reihe lautete:

1,0 ccm 2 m-$Na_2\bar{T}$, 0,5 ccm 2 m-$FeSO_4$, 0,0—0,7 ccm 2 n-NaOH, abgestuft nach 0,1 ccm, dazu H_2O bis zum Gesamtvolumen von 3,0 ccm.

Die erste Spalte der folgenden Tabelle enthält die Angabe der zugesetzten Alkalimenge, die zweite diejenige des elektrometrisch bestimmten p_H.

Tabelle 18.

2 n-NaOH	p_H	
0,0	etwa 5	rein weißer, mikrokrystalliner Niederschlag
0,1	—	Gemenge des mikrokrystallinen, weißen mit einem schmutziggrünen amorphen Niederschl.
0,2	5,0	
0,3	—	
0,4	5,7	schmutziggrüne, amorphe Niederschläge.
0,5	—	
0,6	7,1	vollkommen klare Lösung.
0,7	—	
0,8	11,3	beginnende, minimale $Fe(OH)_2$-Fällung.

[1]) Im Sinne Werners besser als $\left[\text{Fe}\begin{matrix}\diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup\end{matrix}\text{Fe}\right]\bar{T}$ zu formulieren.

Digitized by Google

Man erkennt, daß vollkommene Klärung der Lösungen und damit wohl praktisch vollkommene Komplexbildung dann eintritt, wenn NaOH und Fe^{II} im Verhältnis 1 : 1 stehen. Bis zu diesem Punkte erfolgte trotz des erheblichen Alkalizusatzes nur unbedeutendes Ansteigen des p_H, während oberhalb dieser Grenze sprunghafte Steigerung der Alkalität eintritt.[1]) Die erwähnten weißen Niederschläge sind wohl Gemenge von $Fe\bar{T}$ und $Na_2Fe\bar{T}_2$, der Typus der schmutziggrünen Niederschläge entspricht wieder dem früher beobachteten 2 Weinsäure/3 Fe^{II}, da sich für einen Niederschlag aus dem 6. Ansatz der Quotient 0,655 (statt theoretisch 0,667) ergab.

In einer letzten Reihe schließlich wurde die Fe^{II}-Menge im alkaliunlöslichen Teil des Niederschlags bei wechselnder Alkalimenge titrimetrisch bestimmt. Der Ansatz war hier:

8,0 ccm m-$Na_2\bar{T}$, 1,0 ccm m-$FeSO_4$, 0,0, 0,5, 0,75, 1,0 ccm n-NaOH; dazu H_2O bis zum Gesamtvolumen von 10 ccm.

Die Ansätze wurden zunächst ohne den Alkalizusatz hergestellt, wobei sich überall ein weißer, gallertiger Niederschlag ausschied; nach 10 Minuten wurde das Alkali hinzugefügt. Das Ergebnis war, daß in Lösung II und III partielle, in Lösung IV praktisch völlige Auflösung des Niederschlages stattfand. Die nach raschem Abzentrifugieren der Niederschläge ausgeführte Fe^{II}-Titration ergab die Werte 8,7, 5,0, 2,5 und 0,25 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. Es werden also sehr annähernd der Alkalimenge äquivalente Mengen des Fe^{II}-Niederschlages zur Auflösung gebracht, wobei diese wiederum bei einem Verhältnis NaOH/Fe^{II} wie 1 : 1 praktisch vollständig wird.

---

[1]) Die aus Tab. 18 folgende Tatsache, daß bei einem Zusatz von 0,8 ccm 2 n-NaOH, entsprechend p_H 11,3, bereits Fällung von $Fe(OH)_2$ beginnt, die sich bei weiterer Steigerung des Alkalizusatzes erheblich verstärkt, gibt die Möglichkeit an die Hand, die Dissoziation des Komplexes annähernd abzuschätzen. Nach Whitman u. Mitarbeitern (Am. Soc. 47, 70 [1925]) beträgt die Löslichkeit des $Fe(OH)_2$ bei 25° $6{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, woraus sich bei Annahme vollständiger Dissoziation ein Löslichkeitsprodukt von $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ berechnet. Dividiert man durch die p_H 11,3 entsprechende $[OH']^2$, so erhält man für die vorliegende, an Fe^{II} 0,3 m-Lösung einen Dissoziationsgrad des Fe^{II}, $\alpha_{Fe^{II}}$ von rund 10^{-6}. Beim Vergleich dieser Zahl mit den in Tab. 4 (S. 254) enthaltenen Daten für die hinsichtlich ihrer Konstitution und Entstehungsweise mit der Fe^{II}-Verbindung vergleichbaren Na-Salze der Tartrato- und Tritartratoferrisäure erkennt man die ganz erheblich geringere Komplexfähigkeit der Fe^{II}-Verbindung gegenüber dem Fe^{III}-Komplex.

Digitized by Google

Nach diesen Daten erschien es einigermaßen wahrscheinlich, daß auch im vorliegenden Falle die notwendige Alkalimenge nur zur Neutralisierung freiwerdender Mineralsäure — etwa bei der Bindung des Fe^{II} an eine der Oxygruppen der Weinsäure — verbraucht wird. Immerhin war es nicht ausgeschlossen, daß hier ein Analogon der von Bullnheimer und Seitz[1]) dargestellten Kupferverbindungen der Fehlingschen Lösung vorlag, bei denen Alkali offenbar direkt in den Komplex — unter Substituierung des Wasserstoffs von Oxygruppen — eintritt.

Zur Entscheidung der Frage wurde die Isolierung des festen Komplexes versucht. Infolge der enormen Sauerstoffempfindlichkeit der Lösungen waren die Schwierigkeiten hier noch erheblich größer als bei der analog erfolgten Darstellung des Na-Salzes der Tritartrato-Ferrisäure. Jedoch ließ sich auch hier durch Alkoholfällung der klaren Komplexlösung[2]) ein grünes Öl erhalten, das bei weiterem Verreiben mit größeren Mengen Alkohol — wie alle Operationen bei der Darstellung dieser Verbindung unter Stickstoff ausgeführt — zu einem grünlichen Pulver wird.

Die krystallwasserfreie, feste Verbindung ist im Gegensatz zur Lösung recht beständig gegen Luftsauerstoff; innerhalb 3 Wochen oxydierten sich nur etwa 5 Proc. des ursprünglich darin enthaltenen Fe^{II} zur Ferristufe. (Vgl. das analoge Verhalten von $Fe\bar{T}$ [S. 263] und Na_2FeT_2 [S. 265]).

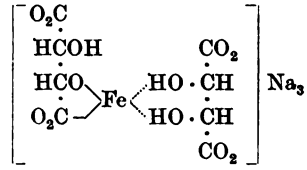
Die Bestimmung von Fe^{II} und Weinsäure in der Verbindung erfolgte mit $KMnO_4$, wie dies früher bei der Analyse von $Na_2Fe\bar{T}_2$ (S. 263) beschrieben wurde, diejenige des Alkalis acidimetrisch im Glührückstand (vgl. S. 265). Für das Verhältnis $Na : Fe^{III}$: Weinsäure ergaben sich die Werte 2,04 : 1 : 2,76, die, wenn auch quantitativ nicht ganz befriedigend, so doch völlig eindeutig für eine Zusammensetzung des Komplexes im Sinne der Formel IV

---

[1]) B. **32**, 2347 (1899); B. **33**, 818 (1900).

[2]) Durch Auflösen von $Na_2Fe\bar{T}$ in dem Äquivalent NaOH hergestellt.

Digitized by Google

IV 

mit koordinativ 4-wertigen Fe^{II} sprechen, welche zugleich die oben (S. 279) vermutete Rolle des Alkalis bei der Komplexbildung bestätigt. Die dem Salz zugrunde liegende *Ditartratoferrosäure* stellt im gewissen Sinne ein Analogon zur früher beschriebenen Tartratoferrisäure (S. 248) dar, unterscheidet sich von ihr jedoch durch die mangelnde Existenzfähigkeit im freien Zustand, wie auch die Komplexnatur ihres Natriumsalzes nach den Berechnungen von S. 278, Fußnote erheblich weniger ausgeprägt ist als die des Na–Fe^{III}-Tartrats.

IV. Potential und Autoxydation im System Fe^{II}-Fe^{III}-Weinsäure.

Im Zusammenhang mit einer größeren, demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung, die sich von allgemeineren Gesichtspunkten aus mit den Beziehungen zwischen Redoxpotential, Komplexbildung und Autoxydationserscheinungen in Fe^{II}–Fe^{II}-Systemen befaßt, wurde auch die Potentialkurve eisenhaltiger Tartratlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Acidität aufgenommen.

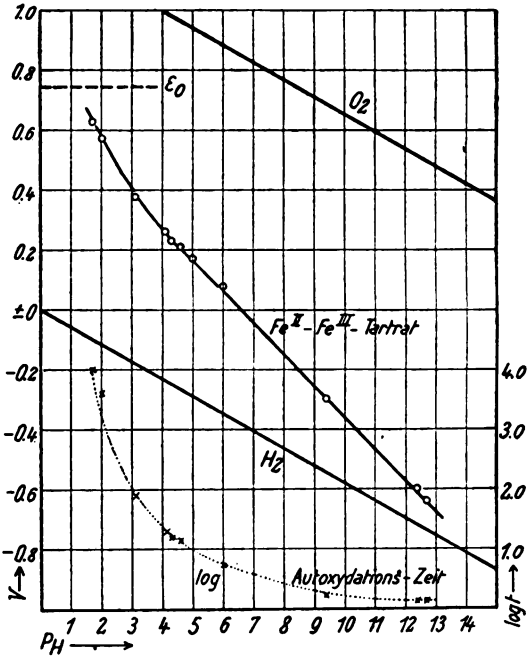
Die untersuchten Ansätze entsprachen in ihrer Zusammensetzung denen der Tab. 1, erhielten jedoch zur Einstellung definierter Potentiale bei gleichem Gesamtvolumen einen der Fe^{III}-Menge äquivalenten Zusatz an $Fe(NO_3)_2$, was in den Lösungen mit schwacher Pufferung zu einer nicht unerheblichen p_H-Senkung gegenüber dem gleichen Ansatz ohne Fe^{II} führt. Die Ergebnisse der Potentialmessungen sind in der nachfolgenden Figur enthalten, worin die Abscisse die elektrometrisch gemessenen p_H-Werte[1]), die Ordinate links die Potentialwerte in Volt, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode angibt. Die Figur enthält ferner unter E_0 des Normalpotential des Eisens in nichtkomplexer, etwa mineralsaurer Lösung sowie, mit O_2 bzw. H_2 bezeichnet, die Potentialwerte der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffelektrode in ihrer Abhängigkeit von p_H der Lösung.

Die Figur läßt die ungemein starke p_H-Abhängigkeit des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials in Tartratlösung, die ganz im Gegensatz

[1]) Wieder unter Ersatz des Fe^{III} durch Al.

Digitized by Google

zur p_H-Unabhängigkeit des Potentials in der schwach mineralsauren Lösung der einfachen Eisensalze steht[1]), erkennen. Innerhalb eines weiten p_H-Bereichs läßt sich diese Abhängigkeit durch die empirische Gleichung $E = E_0 - 0{,}106\ p_H$ mit $E_0 = 0{,}7$ sehr befriedigend wiedergegeben.[2]) Im Sinne der Nernst-Petersschen Gleichung kommt darin die ganz über-



legene, mit steigendem p_H außerordentlich stark zunehmende Komplexfestigkeit der Fe^{III}-Verbindungen gegenüber den schwächer komplexen Fe^{II}-Verbindungen zum Ausdruck.[3])

[1]) Vgl. W. Franke, A. 480, 13 (1930).

[2]) Es ist bemerkenswert, daß sich nahezu dieselbe p_H-Abhängigkeit — wobei übrigens der Zahlenwert fast mit $2\,RT\ln[H^+]$ zusammenfällt — auch für das Eisenpotential in Acetatlösung gefunden wurde (a. a. O.). Ob es sich hier um eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit handelt, soll noch an anderen Systemen nachgeprüft werden.

[3]) Der Unterschied im Potential der mineralsauren und der am stärksten alkalischen (p_H 12—13) tartrathaltigen Eisenlösungen beträgt rund 1,4 Volt. Das heißt, der Quotient Fe^{III}-*Ion*/Fe^{II}-*Ion* ist vom an-

Digitized by Google

Für wechselnde stöchiometrische Verhältnisse Fe^{III}/Fe^{II} in den Komplexlösungen gilt die Nernstsche Beziehung annähernd im sauren, streng im alkalischen Gebiet[1]), ein Zeichen, daß die Potentialeinstellung in diesem Falle wohl kaum über die in minimaler Konzentration vorhandenen einfachen Eisenionen, sondern über die Komplexionen als solche erfolgt.

Bemerkenswert ist die Lage der Potentialkurve relativ zu den Kurven der O_2- und H_2-Elektrode. In den stärkst alkalischen Ansätzen wird beinahe das H_2-Potential erreicht, d. h. in derartigen Lösungen wird Fe^{III} selbst von Wasserstoff in Platingegenwart nicht mehr vollständig reduziert.[2]) Die Potentialdifferenz zwischen O_2- und Fe^{III}/Fe^{II}-Elektrode nimmt beim Übergang von p_H 2 auf p_H 12 um rund 100 Proc. zu. Inwieweit dieses „Überschußpotential" der Sauerstoffelektrode, das ja ein Maß für die *Oxydationskraft* des Sauerstoffs darstellt, auch für die *Geschwindigkeit* der *Eisen*autoxydation verantwortlich zu machen ist, läßt sich an einem so komplizierten Fall wie dem vorliegenden[3]), nicht klar übersehen. Zur Orientierung sind im unteren Teil der Figur die Logarithmen der „Autoxydationszeiten" von Ansätzen definierten Potentials, wie sie auch bei den Potentialmessungen zur Anwendung kamen, aufgetragen, wobei die Autoxy-

---

fänglichen Wert etwa 1 auf 10^{-24} (für $T = 20^0$) gesunken. Nun ist nach S. 278 der Dissoziationsgrad des Fe^{II} im „alkalischen" Fe^{II}-Komplex etwa 10^{-6}, ein Wert, der sich im Ansatz der Potentialversuche infolge des erheblichen Tartratüberschusses sicher noch um einige Zehnerpotenzen erniedrigen dürfte. Für die Dissoziation des „alkalischen" Fe^{III}-Komplexes ergibt sich also ein Dissoziationsgrad des Fe^{III}, der sicher $< 10^{-30}$ ist, was mit den auf anderer Basis ermittelten Daten von Jellinek und Gordon (Tab. 4, S. 254) gut im Einklang steht.

[1]) Für E_0 sind dann natürlich in diesem Falle die Werte der Tartratkurve Fig. 1 zu nehmen.

[2]) In einem Ansatz, der auf 30 ccm 1,0 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$ (2‰ Fe^{III}-Gehalt), 1,0 ccm 10 n-NaOH und 28 ccm 2 m-$Na_2\bar{T}$ enthielt, wurde mit blanken Pt-Elektroden unter N_2 sogar ein um 40 Millivolt unedleres Potential als mit platinierten Pt-Elektroden unter H_2 gemessen. Eine Wasserstoffentwicklung aus der ersten Lösung wurde jedoch nicht beobachtet, was in der Geringfügigkeit der zu erwartenden Reaktion sowie in Überspannungserscheinungen am glatten Pt begründet sein wird.

[3]) Vgl. hierzu H. Wieland und W. Franke, A. 464, 126ff. (1928).

Digitized by Google

dationszeit $t = 1$ willkürlich einem Ansatz zuerteilt wurde, der in 1 Minute 1,0 ccm O_2 aufnimmt. Wie man sieht, steigt diese Autoxydationszeit beim Übergang von p_H 12,7 auf p_H 1,7 auf das 10000fache ihres Anfangswertes.

Da die gemessenen Werte natürlich wechselnde Aktivierungsbeträge einschließen, so lassen sich über die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} selbst keine sicheren Aussagen machen. Immerhin ist der Parallelismus zwischen Autoxydationszeit und Potential unverkennbar. Allerdings ist zu bedenken, daß mit steigendem p_H auch die Komplexfestigkeit der Fe^{II}-Verbindungen zunimmt und daß diese letztere die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe^{II} bestimmen könnte. Indessen sprechen gewisse Gründe dagegen, daß sie der wesentliche Faktor bei der Autoxydation ist. So autoxydiert sich Fe^{II} in alkalischen $Fe(OH)_2$-Suspensionen sehr rasch, also unter Bedingungen, unter denen sicher keine erhebliche Komplexbildung, wohl aber ein sehr tiefes Potential gegenüber der O_2-Elektrode, das nur wenig (etwa 0,1—0,2 Volt) über dem der H_2-Elektrode von gleichem p_H liegt, beobachtet wird.[1]) Ferner gibt es vollkommen analog zusammengesetzte Fe^{II}-Komplexe (z. B. des Äthylendiamins und des α,α'-Dipyridyls), von denen der eine außerordentlich leicht, der andere praktisch nicht autoxydabel ist. Dementsprechend wird im ersten Fall ein sehr niederes, im zweiten ein auffallend hohes Potential, das in diesem Beispiel sogar noch über dem in mineralsaurer, einfacher Eisenlösung gemessen (E_0) liegt, gefunden. Eine Stütze dieser Auffassung stellt auch das Verhalten des *Kupfers* dar, bei dem ähnliche Beziehungen zwischen Potential und Autoxydation beobachtet wurden, allerdings etwas modifiziert dadurch, daß dort die Komplexbildung im allgemeinen mit einer Potentialerhöhung verbunden ist. Schließlich sei noch an die Verhältnisse bei der Autoxydation im System Fe^{II}-Hydrochinon erinnert, bei dem derartige Beziehungen erstmalig vermutet worden waren.[2])

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen; der Grund der Potentialerniedrigung liegt in der außerordentlichen Kleinheit des Löslichkeitsproduktes von $Fe(OH)_3$ gegenüber demjenigen von $Fe(OH)_2$.

[2]) W. Franke, A. 480, 31 (1930).

Digitized by Google

Die reaktionsauslösende bzw. reaktionsbeschleunigende Wirkung geringer Zusätze von Dioxymaleinsäure[1]) erklärt sich danach zwanglos durch die hervorgerufene Potentialerniedrigung, ebenso wie bei Hemmungen der Fe^{II}-Weinsäureautoxydation, beispielsweise durch KCN, α,α'-Dipyridyl usw. stets eine erhebliche Potentialerhöhung beobachtet wurde.

Spielt hiernach die komplexe Bindung des Eisens bei seiner Autoxydation nur eine mittelbare Rolle als Ursache der Potentialerniedrigung, so ist sie als solche unbedingt erforderlich, wenn das Fe^{II} gegenüber dem Substrat katalytische („oxydatische" oder „peroxydatische") Wirksamkeit entfalten soll, wobei das Ausmaß der Aktivierung im wesentlichen durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Fe^{II} und aktiviertem, komplex gebundenem Substrat gegenüber dem Oxydans bedingt ist. Daß eine derartige, komplexe Bindung im weiteren Sinne tatsächlich unter den verschiedensten Bedingungen der Konzentration und des Mediums vorliegt, ist im vorhergehenden Abschnitt deutlich gezeigt worden.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sei für ihre zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung bestens gedankt.

Zur Kenntnis des Pyrakridons;

von *C. Räth.*

XI. Mitteilung[2]) über Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 7. März 1931.)

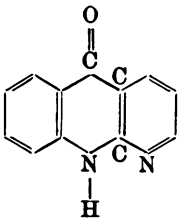
Im Jahre 1895 berichtete Reissert[3]) über die Gewinnung eines Körpers, dem er die Konstitution (I) und einem Vor-

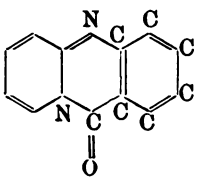
[1]) A. 464, 126 (1928); in den dort gebrachten Ansätzen III und IV mit einem Zusatz von 1 bzw. 5 mg Dioxymaleinsäure zum Normalansatz I (5 ccm m-Weinsäure + 1 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$ auf 20 ccm Gesamtvol; $T = 10^0$) ließ sich eine Potentialerniedrigung von 60 bzw. 90 Millivolt gegenüber Ansatz I nachweisen.

[2]) X. Mitt. A. 486, 95 (1930). [3]) B. 28, 119 (1885).

Digitized by Google

schlag von Markwald[1]) folgend die Bezeichnung α-Chinolon gab. Man dürfte die Verbindung zweckmäßiger *Pyrakridon*

I 

II 

nennen, da hierdurch ihre strukturelle Ähnlichkeit zum Akridon besser hervortritt, und bei ihrem Abbau und dem ihrer Derivate Pyridinabkömmlinge gewonnen werden.

Einen Beweis für die Konstitution hat Reissert nicht erbracht. Später hat Seide[2]) angegeben, daß die von Reissert angenommene Konstitutionsformel zu Unrecht bestehe und daß ein Chinazolinkörper (II) vorliegt, dessen Konstitution er durch oxydativen Abbau festgelegt hat.

Da Reissert und Seide für die beiden Verbindungen (I und II) die gleichen physikalischen Eigenschaften angeben, schien die Reissertsche Annahme widerlegt zu sein.

Da das vermutliche Pyrakridon wegen seiner strukturellen Ähnlichkeit mit dem Akridon von Interesse ist, wurde die Frage seiner Konstitution nochmals einer Prüfung unterzogen. Reissert und Seide haben zwei Wege eingeschlagen, die aus strukturellen Gründen ganz verschiedene Ergebnisse erwarten ließen. Reissert wählte ein Verfahren, bei dem durch Umsetzung der beiden Komponenten (2-Chlorpyridin-5-carbonsäureäthylester und Anthranilsäure) die Verknüpfung des Benzolringes mit dem Pyridinring unter Austritt von Chlorwasserstoff zwangsläufig zu keinen Isomeren führen konnte. Seide dagegen, der als Ausgangsmaterialien 2-Aminopyridin einerseits und o-Chlorbenzoesäure andererseits wählte, mußte mit der Entstehung von Isomeren rechnen; denn Tschitschibabin[3]) hat wiederholt nachgewiesen, daß das 2-Aminopyridin fast ausschließlich in seiner tautomeren Form als Di-

[1]) A. 279, 20 (1894). [2]) A. 440, 311 (1924).
[3]) B. 54, 814 (1921); C. 1923, III, 1023; B. 57, 1168 (1924).

Digitized by Google

imin reagiert, und daß vor allem das am Ringstickstoff befindliche Wasserstoffatom leichter substituierbar ist, als das andere. Es war mir daher von vornherein wahrscheinlicher, daß bei den Seideschen Versuchen die ursprüngliche Verknüpfung des Pyridin- und Benzolringes durch das Ringstickstoffatom erfolgte. In diesem Falle mußten Verbindungen entstehen, die der Reissertschen isomer sind.

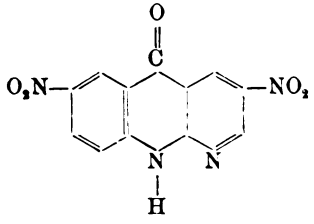
Da es hauptsächlich darauf ankam, eine Verbindung zu erhalten, die der Reissertschen Konstitution entsprach, wurde die Einbeziehung des Ringstickstoffs dadurch ausgeschaltet, daß die Bildung des Pyrakridons unter Verwendung von 2-Chlorpyridin und Anthranilsäure versucht wurde. Dieser Weg ließ sich verwirklichen, so daß der langwierigere über den 2-Chlorpyridin-5-carbonsäureäthylester nicht erforderlich ist. Die für den Austritt des Halogenwasserstoffs erforderliche Temperatur darf nicht überschritten werden, da sonst in namhafter Menge unter Abspaltung der Carboxylgruppe der Anthranilsäure 2-Anilidopyridin gebildet wird.

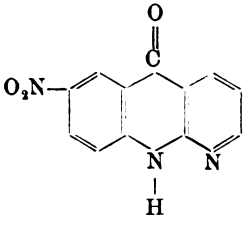
Das so erhaltene Pyrakridon erwies sich nach dem Schmelzpunkt und dem seines Chlorhydrates und Pikrates mit der von Reissert erhaltenen Verbindung identisch. Im Vergleich mit der von Seide beschriebenen Substanz wies sie dagegen in zwei Punkten wesentliche Unterschiede auf. Erstens löst sie sich nicht, wie Seide es angibt, in Alkali, und zweitens liefert sie im Gegensatz zu jener ein gut charakterisiertes *Hydrazon*.

Von dem so erhaltenen Pyrakridon wurden verschiedene bisher unbekannte Derivate dargestellt, die, bevor auf die konstitutionellen Fragen näher eingegangen wird, kurz erwähnt seien.

Durch die Einwirkung üblicher Nitriersäure erfolgt bereits bei Zimmertemperatur die Einführung von zwei Nitrogruppen (III), von denen, wie weiter unten gezeigt werden wird, sich die eine im Benzolkern befindet, während die andere die 3-Stellung des ursprünglichen Pyridinringes besetzt. Bei vorsichtiger Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure erhält man dagegen ein Gemisch, das in der Hauptsache ein durch etwas Dinitroprodukt (III) verunreinigtes Mono-nitropyrakridon (IV) darstellt. Die beiden Substanzen lassen sich leicht über ihre Sulfate trennen. Die stark gefärbten Verbindungen lösen sich nicht mehr in verdünnten Mineralsäuren; dagegen aber in Alkalien und sogar Alkalicarbonaten.

Digitized by Google

III 

IV 

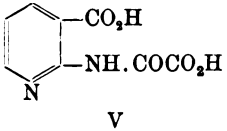
Durch Einwirkung von elementarem Brom wurden aus dem Dinitropyrakridon die Mono-, Di- und Tri-Bromderivate gewonnen.

Die beiden oben erwähnten Nitroverbindungen lassen sich in üblicher Weise in ihre Amine überführen, die sich spielend mit intensiv gelber Farbe in Mineralsäuren lösen.

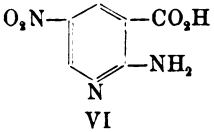
Bei den Versuchen, das erhaltene Pyrakridon zum Pyrakridin zu reduzieren, wurde die gleiche Trägheit der Carbonylgruppe beobachtet, wie sie auch Reissert angibt.

Für die *Konstitutionsbestimmung* wurde der oxydative Abbau mittels Permanganat in alkoholischer Lösung durchgeführt. Als Spaltprodukt konnte hierbei in guter Ausbeute die Oxalylverbindung (V) der 2-Aminopyridin-3-carbonsäure gewonnen werden. Aus ihr wurde durch Verseifen mit Salzsäure das Chlorhydrat der freien Säure erhalten. Hierdurch konnte einwandfrei gezeigt werden, daß die von Reissert angenommene Konstitution zu Recht besteht und daß die Seidesche Verbindung ein Isomeres darstellt.

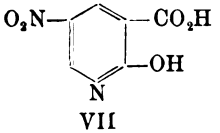
Der oxydative Abbau des Dinitro-pyrakridons ergab als Spaltprodukte: Oxalsäure, Salpetersäure und 2-Amino-5-nitropyridin-3-carbonsäure (VI).



V



VI



VII

Hieraus folgt, daß die eine Nitrogruppe in den ursprünglichen Pyridinkern eingetreten war, und zweitens, daß die andere Nitrogruppe sich in dem der vollständigen Zerstörung anheimgefallenen Benzolkern befindet.

Wenn man den oxydativen Abbau bei Gegenwart eines erheblichen Überschusses an Alkali vornimmt, gelangt man nicht zu der 2-Amino-3-nitro-pyridin-5-carbonsäure, sondern zur 2-Oxy-3-nitropyridin-5-carbon-

Digitized by Google

säure (VII), eine Beobachtung, die mit der Mitteilung von Räth und Prange[1]) übereinstimmt.

Die Frage, in welchen Kern die erste Nitrogruppe, wie z. B. beim Mono-nitroderivat, eintritt, konnte ebenfalls beantwortet werden. Von vornherein war anzunehmen, daß bei der leichteren Nitrierbarkeit des Benzolringes dieser nitriert würde. Der Abbau bestätigte die Annahme; denn hierbei wurde nicht die 2-Amino-3-nitropyridin-5-carbonsäure (VI) erhalten, sondern die Nitrogruppe fand sich in den Spaltprodukten in quantitativer Ausbeute in Form von Salpetersäure.

Bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten hat mich in dankenswerter Weise Herr Dr. Hagenguth unterstützt.

Beschreibung der Versuche.

1. *Pyrakridon* (I).

121 g Anthranilsäure und 101 g frisch destilliertes 2-Chlorpyridin werden im Ölbade langsam erhitzt. Bei 150° (genau einhalten), verflüssigt sich der Kolbeninhalt und gerät unter Kohlensäureentwicklung allmählich ins Sieden. Nach etwa 2 Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer rotgelben Masse, die noch $^1/_2$ Stunde auf der gleichen Temperatur gehalten wird. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird in konz. Salzsäure aufgenommen und sodann mit überschüssigem Alkali versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ammoniakalischem Wasser gut gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird das gebildete Pyrakridon von dem als Nebenprodukt entstandenen 2-Anilidopyridin getrennt. Man erhält so die Base in hellgelben, anthrachinonähnlichen Nadeln vom Schmelzp. 210° in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. Es erweist sich in seinem Verhalten mit dem von Reissert[2]) dargestellten Produkt als identisch.

0,1881 g Subst.: 0,5084 g CO_2, 0,0737 g H_2O. — 4,899 mg Subst.: 9,616 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{12}H_9ON_2$	Ber.	C 73,44	H 4,11	N 14,29
	Gef.	„ 73,71	„ 4,38	„ 14,47.

Das *Chlorhydrat* der Base krystallisiert aus Salzsäure in weißen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 293°.

Das *Pikrat*, dargestellt durch Auflösen des Pyrakridons in absolutem Äther und Fällen mit ätherischer Pikrinsäurelösung, läßt sich durch Um-

[1]) A. 467, 1 (1928). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

krystallisieren aus Aceton in gelben Blättchen erhalten, Zersetzungspunkt 238°.

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge läßt sich das gebildete *2-Anilido-pyridin* durch Wasserdampfdestillation in schneeweißen Prismen vom Schmelzp. 108° gewinnen. Es erweist sich mit dem von O. Fischer[1]) erhaltenen Produkt als identisch.

4,807 mg Subst.: 0,699 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,66.

2. *Pyrakridon-hydrazon.*

4 g Pyrakridon werden mit 1,5 g Hydrazinhydrat im Einschlußrohr 3 Stunden auf 120° erhitzt. Die kalte, feste Schmelze wird im Exsiccator vom gebildeten Wasser befreit und mit kaltem Methylalkohol angerieben, wodurch unverändertes Ausgangsmaterial und das überschüssige Hydrazinhydrat entfernt wird. Das zurückbleibende weiße Pulver wird abfiltriert und nach dem Waschen mit etwas Methylalkohol der Vakuumsublimation bei 130—140° unterworfen, wobei die letzten Reste des unveränderten Ausgangsmaterials heraussublimieren. Der so erhaltene Rückstand gibt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein weiße Nadeln vom Schmelzp. 202° in einer Ausbeute von etwa 60 Proc. d. Th.

0,3026 g Subst.: 0,7038 g CO_2, 0,1569 g H_2O. — 4,863 mg Subst.: 1,046 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{12}H_{10}N_4 \cdot H_2O$	Ber.	C 63,12	H 5,31	N 24,56
	Gef.	„ 63,43	„ 5,80	„ 24,68.

3. *Bz-Mono-nitro-pyrakridon* (IV).

6 g in 90 ccm konz. Schwefelsäure gelöstes Pyrakridon werden bei 30° mit 90 ccm 30-proc. Salpetersäure allmählich versetzt, wobei Rotfärbung eintritt. Man läßt über Nacht stehen und gießt das Reaktionsgemisch auf die doppelte Gewichtsmenge Eis, wobei sich das in der Kälte schwer lösliche, gelbweiße Sulfat als krystallines Pulver sogleich analysenrein abscheidet.

0,1827 g Subst.: 0,1278 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9O_7N_3S$ Ber. S 9,46 Gef. S 9,61.

Aus dem erhaltenen Sulfat gewinnt man durch Versetzen mit wäßrigem Ammoniak die *freie Nitroverbindung* sogleich analysenrein als gelbgrünes Pulver vom Schmelzp. 252°. Ausbeute, bezogen auf das Pyrakridon, 45 Proc.

3,209 mg Subst.: 7,013 mg CO_2, 0,801 mg H_2O. — 5,588 mg Subst.: 0,844 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{12}H_7O_3N_3$	Ber.	C 59,73	H 2,93	N 17,43
	Gef.	„ 59,60	„ 2,79	„ 17,27.

[1]) B. **32**, 1302 (1899).

Digitized by Google

4. *Bz-Mono-nitro-(3-nitro-pyrakridon)* (III).

Zu einer Lösung von 10 g Pyrakridon in 100 ccm konz. Schwefelsäure läßt man ein Nitriergemisch, bestehend aus 100 g Salpetersäure (D. 1,4) und 150 g konz. Schwefelsäure, zufließen, wobei eine Temperatur von 50° nicht überschritten werden darf. Nach dem Stehen über Nacht wird die tiefrot gefärbte Flüssigkeit in die 6fache Gewichtsmenge Eiswasser gegeben. Sodann wird die Lösung mit Ammoniak bis zur schwach kongosauren Reaktion abgestumpft, wobei das Dinitroderivat sogleich analysenrein als kanariengelbes, krystallines Pulver vom Schmelzp. 282° in nahezu quantitativer Ausbeute ausfällt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, mäßig in Alkohol, Eisessig, leicht in Aceton.

0,2079 g Subst.: 0,3817 g CO_2, 0,0447 g H_2O. — 5,928 mg Subst.: 1,019 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{12}H_6O_5N_4$	Ber.	C 50,34	H 2,11	N 19,59
	Gef.	„ 50,07	„ 2,40	„ 19,70.

5. *Bz-Mono-amino-pyrakridon.*

1 g des Nitrokörpers wird allmählich in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure eingetragen und das Reaktionsprodukt sodann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz als gelbbraunes Pulver ab, das nach dem Abfiltrieren in $^n/_2$-Salzsäure aufgeschlämmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wird. Aus der salzsauren Lösung wird die Base durch Aceton in Form ihres orangeroten Chlorhydrates ausgefällt. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und schmilzt nicht bis 300°.

0,1621 g Subst.: 0,0947 g AgCl.

$C_{12}H_{10}ON_3Cl$	Ber.	Cl 14,32	Gef. Cl 14,45.

Die *freie Base* wird durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak in filzigen, dunkelgelben Nadeln gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 267° zeigen. Ausbeute, bezogen auf das Nitroderivat, 60 Proc. Die Base ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren.

3,721 mg Subst.: 9,319 mg CO_2, 1,463 mg H_2O. — 4,102 mg Subst.: 0,705 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{12}H_9ON_3$	Ber.	C 68,22	H 4,29	N 19,91
	Gef.	„ 68,30	„ 4,40	„ 19,77.

Digitized by Google

6. *Bz-Mono-amino-(3-amino-pyrakridon).*

2 g Dinitropyrakridon werden allmählich in eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure eingetragen und das Gemisch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten setzt sich das schwer lösliche Zinndoppelsalz als schwerer gelb-brauner Niederschlag am Boden ab. Nach dem Abfiltrieren wird es in $^n/_2$-Salzsäure aufgeschlämmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Aus dem warmen Filtrat scheidet sich beim Stehen der größte Teil des Dichlorhydrates in langen grünlichgelben, seidigglänzenden Nadeln aus. Der Rest kann durch Zusatz von Aceton ausgefällt werden. Unter Sintern färbt es sich oberhalb 250° ständig dunkler und zersetzt sich plötzlich bei 299—300°.

0,1405 g Subst.: 0,1354 g AgCl.

$C_{12}H_{12}ON_4Cl$ Ber. Cl 23,72 Gef. Cl 23,84.

Die *freie Base* wird aus der wäßrigen Lösung des Dichlorhydrates durch Fällen mit Ammoniak in hellgelben, glänzenden Nadeln erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 297° besitzen. Ausbeute 45—50 Proc., bezogen auf die Dinitroverbindung. Das Amin ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3,435 mg Subst.: 8,001 mg CO_2, 1,391 mg H_2O. — 4,042 mg Subst.: 0,869 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{12}H_{10}ON$	Ber.	C 63,69	H 4,45	N 24,78
	Gef.	„ 63,52	„ 4,53	„ 25,01.

7. a) *Tri-brom-dinitro-pyrakridon.*

Zu einer Lösung von 2 g Dinitro-pyrakridon in 700 ccm Eisessig werden bei einer Temperatur von 50° allmählich unter gutem Umschütteln 7 g Brom gegeben. Man erwärmt dann noch 3 Stunden auf 70° und filtriert bei gleicher Temperatur ab. Ausbeute 30 Proc. Schmelzp. 220°. Goldgelbe Krystalle, in Alkohol leicht, in anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; beim Lösen wird ein Teil des Broms wieder abgegeben.

6,178 mg Subst.: 0,583 ccm N (23°, 755 mm). — 0,1557 g Subst.: 0,1676 g AgBr.

$C_{12}H_3O_5N_4Br_3$ Ber. N 10,72 Br 45,86 Gef. N 10,81 Br 45,81.

b) *Di-brom-dinitro-pyrakridon.*

Aus dem beim obigen Versuch erhaltenen warmen Filtrat scheiden sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kleine hellgelbe, mikroskopische Krystalle ab. Aus Eisessig Schmelzp. 200°. Ausbeute 20 bis 25 Proc.

Digitized by Google

6,114 mg Subst.: 0,685 ccm N (24°, 753 mm). — 0,1346 g Subst.: 0,1133 g AgBr.

$C_{12}H_4O_5N_4Br$ Ber. N 12,62 Br 36,01 Gef. N 12,76 Br 35,82.

c) *Mono-brom-dinitro-pyrakridon.*

Beim Verdünnen und Abstumpfen des in dem vorhergehenden Versuch erhaltenen Eisessigfiltrates mit Ammoniak wird ein Körper von gelbgrüner Farbe erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure und nochmaligem Umlösen aus Methylalkohol besitzt er einen Schmelzpunkt von 185° und erweist sich nach seiner Analyse als das Mono-bromderivat. Ausbeute 10—15 Proc.

0,2154 g Subst. verbrauchten 23,17 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,1274 g Subst.: 0,0664 g AgBr.

$C_{12}H_5O_5N_4Br$ Ber. N 15,35 Br 21,90 Gef. N 15,07 Br 22,18.

8. Oxydation des Pyrakridons.

a) *2-Oxalylamino-pyridin-3-carbonsäure* (V).

Zu einer Aufschlämmung von 10 g Pyrakridon in 150 ccm 3-proc. Kalilauge gibt man bei einer Temperatur von 20—30° allmählich eine Lösung von 32 g Kaliumpermanganat in 530 ccm Wasser unter gutem Umrühren. Nach dem Eintragen des Permanganats wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde unter Turbinieren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die schwach violett gefärbte Lösung wird nach 12 Stunden vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure bis zur Kongoreaktion, im Vakuum auf $^2/_3$ seines Volumens eingeengt. Die ausfallende gelbe, pulverige Krystallmasse zeigt nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 210—212°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkalilauge, sowie konz. Mineralsäuren.

0,1603 g Subst.: 0,2706 g CO_2, 0,0444 g H_2O. — 5,894 mg Subst.: 0,678 ccm N (23°, 767 mm).

$C_8H_6O_5N_2$	Ber.	C 45,70	H 2,88	N 13,34
	Gef.	„ 46,04	„ 3,10	„ 13,39.

b) *2-Aminopyridin-3-carbonsäure.*

1,5 g der 2-Oxalylamino-pyridin-3-carbonsäure werden in 15 ccm konz. Salzsäure einige Zeit bis zur vollständigen Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Einengen auf die Hälfte des Volumens krystallisiert das Chlorhydrat der Säure in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 273° aus. Es läßt sich leicht durch Vakuumsublimation bei 130 bis 140° in rein weißen Krystallnadeln vom Schmelzp. 275° erhalten.

3,415 mg Subst.: 5,158 mg CO_2, 1,212 mg H_2O. — 5,958 mg Subst.: 0,812 ccm N (23°, 767 mm).

$C_6H_7O_2N_2Cl$	Ber.	C 41,25	H 4,04	N 16,05
	Gef.	„ 41,19	„ 3,97	„ 15,86.

Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen der Verbindung isolieren. Man dampft bis zur Trockne ein und unterwirft den Rückstand ebenfalls der Vakuumsublimation; aber erstmalig nur bei einer Temperatur bis höchstens 100°. Hierbei erhält man die bei der Oxydation als Nebenprodukt entstandene *Oxalsäure*. Bei Erhöhung der Sublimationstemperatur gewinnt man dann den Rest des Chlorhydrates mit den gleichen Eigenschaften, wie oben angegeben.

Die *freie 2-Aminopyridin-3-carbonsäure* erhält man, wenn man das oben beschriebene Chlorhydrat in möglichst wenig Wasser löst und durch sorgfältiges Zugeben von konz. Natronlauge die Salzsäure neutralisiert. Nach einigem Stehen krystallisiert dann die freie Säure in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 215° aus. Sie besitzt $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Durch Sublimation im Vakuum bei 140—150° läßt sich die Substanz leicht analysenrein erhalten. Sie zeigt dann einen Schmelzpunkt von 217°. Ihrem amphoteren Charakter entsprechend ist sie leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Versuche, das Krystallwasser zu entfernen, gelangen nicht.

2,389 mg Subst.: 4,299 mg CO_2, 1,068 mg H_2O. — 2,060 mg Subst.: 0,342 ccm N (22°, 767 mm).

$C_6H_6O_2N_2 \cdot {}^1/_2H_2O$	Ber.	C 48,95	H 4,80	N 19,05
	Gef.	„ 49,08	„ 5,00	„ 19,39

9. Oxydation des Bz-Mono-nitro-(3-nitro-pyrakridons (III).

a) *2-Oxy-5-nitropyridin-3-carbonsäure* (VII).

11 g des Dinitro-pyrakridons werden mit 100 ccm einer 10-proc. Kaliumhydroxydlösung übergossen, wobei ein Teil der Substanz unter Rotfärbung in Lösung geht. In die Suspension läßt man unter Turbinieren allmählich eine Lösung von 19,5 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser eintropfen, wobei eine allmähliche Erwärmung auf 35° eintritt. Man rührt noch $^1/_2$ Stunde und läßt über Nacht stehen. Der ausgefallene Braunstein wird abfiltriert und 2mal mit alkalischem Wasser gut nachgewaschen. Das blutrote Filtrat, in dem größere Mengen Salpetersäure nachweisbar sind, wird mit Salzsäure eben kongosauer gemacht, wobei das in Wasser und verdünnten Mineralsäuren schwer lösliche, unveränderte

Digitized by Google

Ausgangsmaterial abgeschieden wird und gleichzeitig Farbumschlag eintritt. Das hellgelbe Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingeengt, nochmals filtriert und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine gelbe krystalline Masse, die durch ölige Beimengungen verunreinigt ist, von denen sie durch Waschen mit Essigester und Abpressen auf Ton befreit wird. Die so erhaltenen Krystalle besitzen einen Schmelzpunkt von 265° und erweisen sich nach ihrer Analyse als 2-Oxy-5-nitropyridin-3-carbonsäure, die anscheinend noch durch geringe Mengen Oxalsäure verunreinigt ist.

3,291 mg Subst.: 4,615 mg CO_2, 0,444 mg H_2O. — 4,358 mg Subst.: 0,560 ccm N (24°, 759 mm).

$C_6H_4O_5N_2$	Ber.	C 39,12	H 2,19	N 15,22
	Gef.	„ 38,25	„ 1,51	„ 14,75.

In der ausgeätherten, wäßrigen salzsauren Lösung konnte die vorhandene Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt werden. Die daraus wieder in Freiheit gesetzte Säure wurde durch Mischschmelzpunkt und Analyse identifiziert.

3,946 mg Subst.: 3,844 mg CO_2, 0,862 mg H_2O.

Ber. C 26,67 H 2,22 Gef. C 26,57 H 2,44.

b) *2-Amino-5-nitropyridin-3-carbonsäure* (VI).

100 g des Dinitropyrakridons werden in Portionen von je 10 g mit 83 ccm einer 8-proc. Kaliumhydroxydlösung übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Man gibt sodann unter Turbinieren allmählich 420 ccm einer 6-proc. Kaliumpermanganatlösung unter Innehaltung einer Temperatur von 15—20° hinzu. Man rührt noch kurze Zeit und läßt über Nacht stehen. Nach Befreiung vom abgeschiedenen Braunstein werden die vereinigten Filtrate mit Salzsäure kongosauer gemacht, wobei schwache Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist und gleichzeitig etwa 35 Proc. unverändertes Ausgangsmaterial abgeschieden werden. Das vom unveränderten Dinitropyrakridon befreite Filtrat wird im Vakuum auf 500 ccm eingedunstet, wobei der größte Teil der gelb gefärbten 2-Amino-5-nitropyridin-3-carbonsäure ausfällt. Der Rest der Säure wird aus dem Filtrat durch erschöpfendes Ausäthern gewonnen, wodurch man insgesamt an roher Säure etwa 20 g erhält. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol bildet sie goldgelbe Schuppen vom Schmelzp. 233°. Sie ist mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, mäßig in Äther und heißem Benzol.

0,1586 g Subst.: 0,2303 g CO_2, 0,0424 g H_2O. — 4,695 mg Subst.: 0,938 ccm N (24°, 760 mm).

$C_6H_5O_4N_3$	Ber.	C 39,33	H 2,75	N 22,96
	Gef.	„ 39,60	„ 2,99	„ 22,96.

(Abgeschlossen am 7. Mai 1931.)

Digitized by Google